

Über Synthesen und Reaktivitäten von  
 $\alpha$ -C,P-substituierten Alkinkomplexen des  
Wolframs

Dissertation  
zur  
Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium*  
(Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von

Helge Christian Lange, geb. am 10.02.1989 in Hamburg

Rostock, 2020

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel am Lehrstuhl für Metallorganische Chemie und Koordinationschemie am Institut für Chemie der Universität Rostock im Zeitraum von Januar 2016 bis April 2020 angefertigt.

## **Gutachter**

### **1. Gutachter :**

Prof. Dr. Wolfram W. Seidel, Universität Rostock, Deutschland

### **2. Gutachter:**

Univ.-Prof. Dr. Marko Hapke, Johannes Kepler Universität Linz, Österreich

**Datum der Einreichung:** 26.04.2020

**Datum der Verteidigung:** 14.07.2020

Wissen ist ein Fraktal.

GEORG-WILHELM EXLER









---

*Meiner kleinen Familie*

# ERKLÄRUNG

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 13.09.2020

.....

HELGE CHRISTIAN LANGE

## DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Wolfram W. Seidel, der mich nicht nur in den Arbeitskreis herzlich aufgenommen hat, sondern mir auch immer mit Rat und Tat zur Seite stand. So wurde es mir ermöglicht den Schwerpunkt meiner Forschung selber zu setzen und meiner Neugier freien Lauf zu lassen. Besonders bedanken möchte ich mich für die Freiheit den ersten Monat mit meiner kleinen Familie zu verbringen zu dürfen.

Für vielen lustigen Stunden im und außerhalb des Labors bedanke ich mich bei den ehemaligen AK-Mitgliedern Jule Rüger, Elisa Erdmann, Kai Helmdach genauso wie beim aktuellen Labor-Team Christopher Timmermann, Stephan Ludwig, Felix Hilmer, Paula Thiem, Nils Pardemann und Martin Stürminger. Bei Mareike Hüttenschmidt bedanke ich mich zusätzlich für die sehr gute Zusammenarbeit während deiner Bachelorarbeit. Zusätzlich sei dir auch für die SEC-Messungen gedankt.

Der NMR-Abteilung sei ebenfalls gedankt. Dirk Michalik, Heike Borgwaldt und der ehemaligen Mitarbeiterin Brigitte Goronzi. Die nicht nur die vielen Proben gemessen haben, sondern mir auch die ein oder andere Sonder- und Langzeitmessung ermöglicht haben.

Für die Einkristallstrukturanalytik danke ich Isabel Schicht, die geduldig meine Ungeduld ertragen hat, wenn ich mal wieder schnell wissen wollte, was die Ergebnisse der Messung waren. Alexander Villinger danke ich für das Lösen der vielen und manchmal nicht ganz einfachen Strukturdaten.

Bedanken möchte ich mich auch ganz herzlich bei Henning Schröder für die sehr gelungene Kooperation mit der Professur von Herrn Prof. Dr. Neymeyr und die vielen geduldig beantworteten Fragen zu MATHLAB.

Auch Elisabeth Oberem gibt mein Dank für die Messungen meiner Proben für die IR-Reaktionsverfolgungen und die Einführung in PCD.

Jabor Rabeah für die EPR-Messung.

Nadja Kohlmann für den ablenkenden Plausch und Unterstützung in administrativen Angelegenheiten.

Moritz Horstmann, Marcel Garbe und Benjamin Schille danke ich für die vielen, ablenkenden Runden DOMINION, sowie die vielen gemeinsamen gelaufenen Kilometer um Sildemow um den Kopf wieder frei zu bekommen.

Berit Umbreit und Moritz Horstmann danke ich, dass ich in der Zeit von Corona und der Schließung sämtlicher Schreibmöglichkeiten ihr *home* zu meinem *office* machen durfte.

Meinen Eltern danke ich für die viele, auch finanzielle Unterstützungen seit dem ersten Semester, sowie dem Korrektur lesen.

Meiner Freundin danke ich für die unendliche Unterstützung, viele Geduld und den Rückhalt, die einen sehr wichtigen Baustein für das Gelingen dieser Arbeit gelegt hat. Aber auch für den Ansporn auf den letzten Metern möchte ich mich bedanken. Meiner Tochter danke ich für ihr täglich motivierendes Lachen was mich durch die letzten Monate getragen hat. Ich freue mich auf die Zukunft mit euch beiden!

## KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit ist im Grenzbereich zwischen der Chemie frustrierter Lewis-Paare (FLP) und polynuklearer Komplexe mit alkinbasierten Brückenliganden angesiedelt. Dazu wurden geeignete Alkinliganden im *side-on* Koordinationsmodus in der Koordinationssphäre von  $\text{Tp}^*$ -Wolframkomplexen synthetisiert, welche in  $\alpha$ -Position die Elemente Phosphor und Kohlenstoff tragen. Das bietet die Möglichkeit sowohl positive geladene Carbenium-, als auch negative geladene Carbanionen terminal am Alkin zu erzeugen.

Die Phosphor-Carbenium-Kombination lässt FLP-ähnliche Reaktivitäten erwarten und wurde umfassend untersucht. Durch einen intramolekularen Elektronentransfer wird eine Zyklisierungsreaktion ausgelöst, die mit NMR- und IR-spektroskopischen Methoden verfolgt wurde. Flankiert durch EPR- und SEC-Experimente, sowie DFT-Rechnungen und chemometrischer Analyse konnte der Reaktionsmechanismus dieses Ringschlusses aufgeklärt werden und führte letztendlich zur Isolierung eines seltenen Beispiels für einen Heteroaryn-Komplex.

Zudem gelang die Koordination von Gold an den  $\alpha$ -C,P-substituierten Alkinliganden. Die so erhaltenen Komplexe enthalten je nach Konfiguration eine Gold-Gold-Bindung. Als Folge der Kooperativität zwischen den Metallen weisen sie ein interessantes Redoxverhalten auf.

## SUMMARY

The present work lies at the interface of frustrated Lewis pairs (FLP) chemistry and polynuclear complexes with alkyne-based bridging ligands. Suitable alkyne ligands with *side-on* coordination mode were synthesized in the coordination sphere of  $\text{Tp}^*$ -tungsten complexes. These alkyne ligands are substituted with phosphorus and carbon in  $\alpha$ -positions, which enables generation of positively charged carbenium or negatively charged carbanions at the alkyne.

The phosphorus-carbenium combination was expected to display FLP-type reactivity and was extensively investigated. It was found that an intramolecular electron transfer initiates a cyclization reaction, which was followed by NMR and IR spectroscopy. Flanked by EPR and SEC experiments, DFT calculations and chemometric analysis, the reaction mechanism of this ring closure was elucidated and finally led to isolation of a rare example of a heteroaryne complex.

Furthermore, the coordination of gold to the  $\alpha$  C,P-substituted alkyne ligands was investigated. Depending on the ligand configuration, the resulting complexes contain a gold-gold bond. Due to cooperativity between the metal centres they show interesting redox behaviour.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Erklärung .....</b>	<b>II</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>III</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Vom SI-System abweichende Einheiten .....</b>	<b>X</b>
<b>Anmerkungen zu abgebildeten Molekülstrukturen .....</b>	<b>X</b>
<b>1. Einleitung und Stand der Forschung .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Chemie der frustrierten Lewis-Säure-Basen-Paare.....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Reaktionsmechanismus der FLP-getriebenen H <sub>2</sub> -Spaltung .....	3
<b>1.2. Kooperativität zwischen Übergangsmetallzentren .....</b>	<b>5</b>
1.2.1. Komplexe mit $\alpha$ -C,P-substituierter Alkinen .....	7
<b>2. Zielstellung dieser Arbeit .....</b>	<b>9</b>
<b>3. Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1. Synthese von Phosphapropargylkomplexen.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2. Reaktion von Phosphapropargylkomplexen mit Säuren .....</b>	<b>14</b>
<b>3.3. Synthese eines <math>\eta^2</math>-<math>\lambda^5</math>-Phosphinyn-Komplexes .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4. Spektroskopische und chemometrische Untersuchungen .....</b>	<b>28</b>
3.4.1. Reaktionsverfolgung mittels NMR-Spektroskopie .....	28
3.4.2. Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie.....	34
3.4.3. Kinetische Modellanpassung.....	38
3.4.4. Reaktionsverfolgung mittels EPR-Spektroskopie.....	42
3.4.5. DFT-Rechnungen.....	44
3.4.6. Zusammenfassende, mechanistische Betrachtungen .....	47
3.4.7. Veränderter Reaktionsablauf durch Variation des Co-Liganden am Wolfram 51	
<b>3.5. <math>\alpha</math>-C,P-substituierte Alkine in polynuklearen Komplexen.....</b>	<b>60</b>
3.5.1. Synthese eines Phosphanylpropin-Komplexes.....	61
3.5.2. Reaktivität gegenüber redoxaktiven Metallpräkursoren .....	62
3.5.3. Synthese eines tetranuklearen Gold-Wolfram-Komplexes.....	65
3.5.4. Eigenschaften des tetranuklearen Gold-Wolfram-Komplexes.....	72
3.5.5. Redoxchemie des Gold-Wolfram-Komplexes .....	74
<b>4. Zusammenfassung.....</b>	<b>82</b>



---

<b>5.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>87</b>
5.1.	Allgemeine Arbeitstechniken .....	87
5.2.	Analysemethoden und Geräte .....	87
5.3.	Synthese und Charakterisierung der Verbindungen .....	91
5.4.	Versuchsbeschreibung der Reaktionsverfolgungen .....	109
5.5.	Nicht gezeigte Molekülstrukturen und Abbildungen.....	111
5.6.	Gezeigt Molekülstrukturen mit Bindungslängen .....	113
5.7.	Bestimmung der Reaktionsordnung der Reaktion von IM1 <sup>+</sup> zu IM2 <sup>+</sup> .....	115
5.8.	Formelverzeichnis .....	118
5.9.	Daten der Röntgenstrukturanalyse.....	119
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>128</b>

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Äq.	Äquivalent	EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> (Elektronenspinresonanz)
Ar	Aryl-Rest	Err	Fehler der kinetischen Modellanpassung
ATR	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)	Me	Methyl-Gruppe
ber.	berechnet	<i>et al.</i>	<i>et alii/alliae</i> (und andere)
Bn	Benzyl-Gruppe	Et <sub>2</sub> O	Diethylether
br	Breites Signal	<i>F</i>	Rekonstruktionsfehler bei der Rekonstruktion von <i>D</i> aus <i>C</i> und <i>S</i>
bspw.	beispielsweise	Fc	Ferrocen
Bu	Butyl-Gruppe	FLP	Frustriertes Lewis-Paar oder <i>frustrated Lewis pair</i>
bzw.	beziehungsweise	Flu	Fluorenyl-Rest
<i>C</i>	Matrix der Konzentrations-Zeit- Profile	FRP	Frustriertes Radikalpaar oder <i>frustrated radical pair</i>
<i>c</i>	Konzentration	gef.	gefunden
Cod	1,5-Cyclooctadien	<i>i</i>	<i>ipso</i> (Substitution)
cp	Cyclopentadienyl-Anion	<i>in-situ</i>	vor Ort
CV	Zyklovoltammetrie	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Cyc	Cyclohexyl-Rest	IR	Infrarot
d	dublett	<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
<i>D</i>	Matrix $D \in \mathbb{R}^{m \times n}$ mit $m =$ <i>Messzeitpunkte</i> , $n =$ <i>Wellenzahl</i>	JUTZI-Säure	[H(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]
D	Donoratom	<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
DCM	Dichlormethan	li.	links
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer (NMR)	M	Metall / Molare Masse [g/mol]
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>m</i>	<i>metha</i> (Substitution)
DPPH	(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)	m	multiplett
DPV	Differenz-Pulsvoltammetrie, <i>differential pulse voltammetry</i>	m/z	Masse/Ladung

MCR	<i>Multivariate Curve Resolution</i>	SOMO	einfach besetztes Molekülorbital ( <i>single occupied molecular orbital</i> )
MeCN	Acetonitril	t	Zeit
MeOH	Methanol	<sup>t</sup> Bu	<i>tert-Butanyl</i>
Mes	Mesityl (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> )	<sup>t</sup> BuOH	<i>tert</i> -Butanol
<sup>n</sup> BuLi	<sup>n</sup> Butyllithium	TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxy
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz-spektroskopie)	TD-DFT	<i>Time-dependent density-functional theory</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i> (Substitution)	TEMPO-H	1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
OMe	Methoxy	THF	Tetrahydrofuran
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)	Tp*	Hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borat
Ox.	Oxidation	Tp'	Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
<i>p</i>	<i>para</i> (Substitution)	TZVP	<i>Valence triple-zeta polarization</i>
PGA	<i>Peak Group Analysis</i>	vgl.	vergleiche
Ph	Phenyl	δ	Chemische Verschiebung (NMR)
PLP	„vorbereiteten“ Lewis-Paar, <i>prepared Lewis pair</i>		
ppm	parts per million		
q	Quartett (NMR)		
R	Residuenmatrix		
Re.	rechts		
Red.	Reduktion		
r <sub>kov</sub>	Kovalenzradius		
RT	Raumtemperatur		
<i>S</i>	Matrix der Reinkomponentenspektren		
<i>s</i>	Singulett		
<i>s</i>	Anzahl der Komponenten/Spalten der Matrix <i>C</i>		
S.	Seite		
SEC	Spektroelektrochemie		
SET	<i>single electron transfer</i> Ein-Elektronentransfer		

## VOM SI-SYSTEM ABWEICHENDE EINHEITEN

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = $10^6$ s <sup>-1</sup>
	Hz	Hertz	1 Hz = s <sup>-1</sup>
Länge	Å	Ångström	1 Å = $10^{-10}$ m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = $10^{-3}$ kg·m <sup>2</sup> ·s <sup>-3</sup>
magnetische Feldstärke	G	Gauß	1 G = $10^{-4}$ T
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Volumen	mL	Milliliter	1 mL = 1 cm <sup>3</sup> = $10^{-6}$ m <sup>3</sup>
Energie	kJ	Kilojoule	1 kJ = $10^3$ m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup>
	kcal	Kilokalorie	1 kcal = 4,1868 kJ
Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter	1 cm <sup>-1</sup> = $100$ m <sup>-1</sup>
	d	Tag	1 d = 86400
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

## ANMERKUNGEN ZU ABGEBILDETEN MOLEKÜLSTRUKTUREN

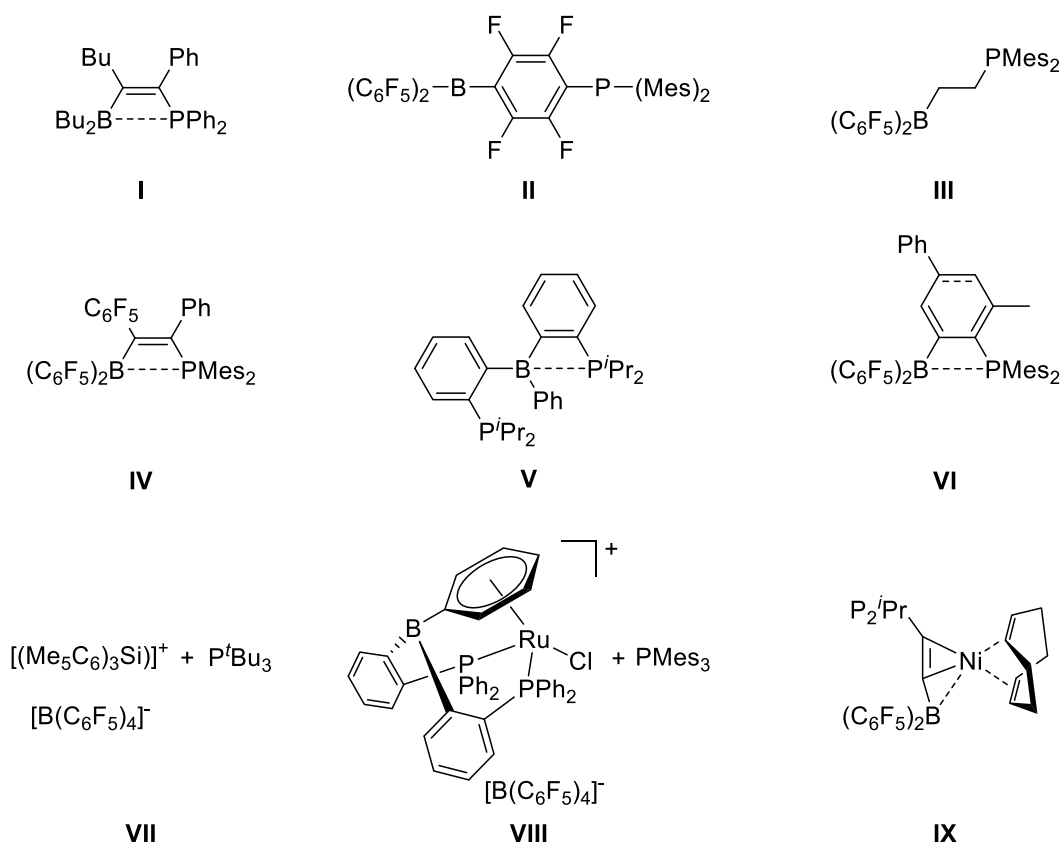
Alle in dieser Arbeit abgebildeten Molekülstrukturen aus der Einkristallstrukturanalyse sind als ORTEP-Modell (Software: 3.7) gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wenn nicht anders angegeben, sind Wasserstoffatome, separierte Anionen und co-kristallisiertes Lösemittelmoleküle aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt worden.

# 1. EINLEITUNG UND STAND DER FORSCHUNG

Das Streben der chemischen Forschung ist es schon immer gewesen das Wissen über die Synthese neuer Moleküle zu erweitern und damit letztendlich die Eigenschaften dieser Moleküle konstruktiv zu gestalten. So ist es immer eine Herausforderung gewesen, die Grenzen bekannter Verbindungsklassen zu verschieben, indem neue und unerwartete Vertreter synthetisiert und untersucht wurden. Ein Beispiel aus der letzten Zeit sind die frustrierten Lewis-Säure-Basen-Paare, welche zwar schon lange bekannt sind, aber deren volles Potenzial erst in der jüngeren Vergangenheit entdeckt wurde. Ein weiteres Beispiel sind polynukleare Komplexe und deren Kooperativität, welche die Basis für die Entwicklung der Elektronentransfer-Theorien bildeten. Hier sei als Beispiel das seit Jahrhunderten bekannte BERLINER BLAU oder der CREUTZ-TAUBE-Komplex zu nennen, die aktuell zu immer neuen Anwendungen inspirieren. Die vorliegende Arbeit ist im Grenzbereich frustrierter Lewis-Paare und polynuklearen Komplexen mit alkinbasierten Brückenliganden angesiedelt. Die Einleitung gibt deshalb einen Einblick in den Status quo zu beiden Themen.

## 1.1. CHEMIE DER FRUSTRIERTEN LEWIS-SÄURE-BASEN-PAARE

Im Jahre 1923 beschrieben BRØNSTED und LOWRY unabhängig voneinander Säuren als Protonendonatoren und Basen als Protonenakzeptoren.<sup>[1]</sup> Im selben Jahr stellte LEWIS sein Konzept vor, welches Säuren als Elektronenpaarakzeptoren und Basen als Elektronenpaardonoren beschreibt.<sup>[2]</sup> Beiden Konzepten ist gemein, dass Säuren und Basen in Neutralisationsreaktionen miteinander reagieren. Während Brønsted-Säuren als Neutralisationsprodukt Wasser bilden, entstehen aus Lewis-Säuren und -Basen stabile Addukte. Allerdings existieren auch Ausnahmen, welche 1942 BROWN *et al.* beschrieben, die bei der Umsetzung von Lutidin mit  $\text{BF}_3$  das erwartete Addukt erhielten, aber mit  $\text{BMe}_3$  keine Reaktion beobachteten.<sup>[3]</sup> Begründet liegt dies im sterischen Anspruch der Edukte, die eine direkte Wechselwirkung verhindern bzw. stark verringern. Ein solches Paar wurde anfangs als Antagonistenpaar<sup>[4]</sup> bezeichnet, doch setzte sich die Bezeichnung als frustriertes Lewis-Paar (FLP) letztendlich durch.<sup>[5]</sup> Dass diese Paare überraschende Reaktivitäten aufweisen konnten BALUVERA und ERASTOV schon 1987 beobachten, als sie Salicylaldehyd mit Borylphosphinoethen **I** zur Reaktion brachten (**Schema 1**).<sup>[6]</sup> Aber auch Ketene und Thiocyanate lassen sich so aktivieren.<sup>[7]</sup> Mit Ethyl- statt Phenylgruppen am Phosphor sind ebenfalls Reaktion mit  $\text{SO}_2$  möglich.<sup>[8]</sup>



**Schema 1** Ausgewählte Beispiele frustrierter Lewis-Paar (FLP).

Erst die Arbeitsgruppen um STEPHAN und ERKER erkannten 2006 bzw. 2007 mit der (reversiblen) heterolytischen Spaltung von  $\text{H}_2$  durch **II** und **III** das Potenzial dieser Verbindungsklasse und konnten das Reaktionsverhalten auch auf intermolekulare Systeme übertragen.<sup>[9–11]</sup> In den folgenden Jahren rückten die Möglichkeiten dieser kooperativen Reaktivität immer mehr in den Fokus der Forschung, da der Einsatz in der metallfreien, katalytischen Reduktion von Iminen bereits 2007 gezeigt werden konnte.<sup>[12]</sup> In der jüngsten Vergangenheit wurden neben kleinen Molekülen, wie  $\text{CO}_2$ , Disulfide,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  auch Alkine und Olefine aktiviert.<sup>[13]</sup> FLPs sind aber auch in der Lage Ringöffnungsreaktionen cyclischer Ether oder Dehydrogenierung von Aminoboranen zu vermitteln.<sup>[14,15]</sup> Versuche, die Reaktivität intramolekularer FLPs nach dem BALUVERA-Typ zu realisieren, erwiesen sich von Anfang an als schwierig.<sup>[16]</sup> So reagiert das FLP **III** nur in der in **Schema 1** dargestellten *anti*-Konformation mit  $\text{H}_2$ . Bei Raumtemperatur liegt die Verbindung allerdings hauptsächlich in der unreaktiven *trans*-Konformation vor. In diese Beobachtung passt, dass Verbindung **IV** auch nur geringe Reaktivität zeigt.<sup>[17]</sup> Es wurden umfangreiche Studien von ERKER *et al.* durchgeführt, um die Eigenschaften alkenverbrückter *ansa*-Phosphinoborane und deren Reaktivitäten zu untersuchen. Durch geeignete Modifikation konnten so Reaktionen mit Isocyaniden erreicht werden.<sup>[17,18]</sup> Die Substitution der Lewis-sauren Borane durch Metalle der Gruppe IV ermöglicht innerhalb dieses Strukturtyps Reaktionen nicht nur mit  $\text{H}_2$ , sondern auch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ , wobei die Reaktivität mit der Größe der Metalle zunimmt.<sup>[19]</sup> Werden statt Ethenderivaten

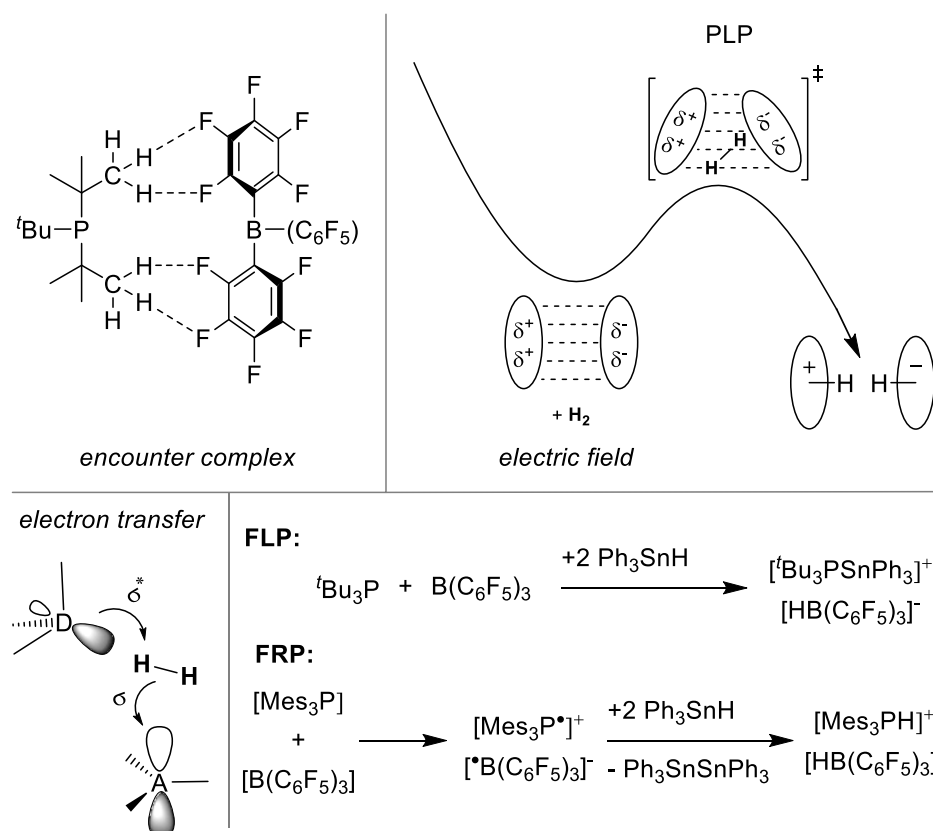
2-Phosphinophenylborane als Grundmotiv gewählt, lässt sich die Reaktivität weiter steigern. REPO *et al.* konnten zeigen, dass ein entsprechend B/N-substituiertes Benzol als Hydrierungskatalysator eingesetzt werden kann, aber ein vergleichbares B/P-substituiertes Benzolderivat gegen  $H_2$  und  $H_2O$  inert ist.<sup>[20]</sup> Berechnungen von BOURISSOU *et al.* legen nahe, dass ein weiteres Phosphan, wie im Diphosphinoboran **V** eine Aktivierung von  $H_2$  ermöglichen sollte.<sup>[21]</sup> Allerdings konnte dies bisher chemisch nicht nachvollzogen werden. Schließlich stellte 2016 die Arbeitsgruppe um ERKER neben Verbindung **VI** weitere 1,2-substituierte Benzolderivate vor, welche in der Lage sind  $H_2$ , NO sowie Alkine zu aktivieren.<sup>[22]</sup>

Ein weiterer Schwerpunkt der Forschung in diesem Bereich liegt auf der Variation der Lewis-Säure. Auf diesem Feld konnte die Gruppe um WASS erstmalig Metallzentren der Gruppe IV als Antagonisten zu Phosphanen implementieren.<sup>[14,23]</sup> Die Erfolge anderer Gruppen in diesem Bereich sollen an dieser Stelle aber nicht unerwähnt bleiben.<sup>[24]</sup> Die Gruppe um MÜLLER zeigte, dass auch sterisch anspruchsvolle Silylkationen, welche isoelektronisch zu Boranen sind, mit geeigneten Phosphanen FLPs bilden (**VII**).<sup>[25,26]</sup> Bisherige Versuche zur Synthese intramolekularer silylkationischer Lewis-Paare konnten die Si-P-Wechselwirkung des Produktes für eine FLP-typische Folgechemie nicht ausreichend schwächen.<sup>[27]</sup> Eine ebenfalls hohe Reaktivität zeigen auch Carbeniumione, wie beispielsweise das Tritylkation. In Gegenwart von Phosphanen kommt es aber durch einen nukleophilen para-Angriff an einem der Phenylringe des Kations zur Bildung eines stabilen Lewis-Addukts.<sup>[28]</sup> Erstaunlicherweise konnten STEPHAN *et al.* ein tritylbasiertes System realisieren, welches unter anderem Disulfide aktivieren und 1,4-Cyclohexadien dehydrieren kann.<sup>[29]</sup> Einen alternativen Weg, um eine ungewollte Adduktbildung in kohlenstoffbasierten FLPs zu verhindern, zeigt der auch von STEPHAN *et al.* veröffentlichte kationische Ruthenium-Komplex **VIII**, welcher im Zusammenspiel mit einem sterischen anspruchsvollen Phosphan  $H_2$  spaltet. Bemerkenswert ist hierbei die Rolle des Metalls, welches eine Lewis acide Reaktivität an der *ortho*- bzw. *para*-Position des  $\eta^6$ -koordinierten Phenylrings ermöglicht.<sup>[30]</sup> Des Weiteren konnte ein FLP in der Ligandensphäre eines Ni(0) Komplexes realisiert werden (**IX**). Dafür wurde ein Alkin mit  $P^tBu_2$  und  $B(C_6F_5)_2$  als Substituenten in  $\alpha$ -Stellung koordiniert, wobei es überraschenderweise zu einer ungewöhnlichen  $\eta^3$ -Koordination mit zusätzlicher B-Ni(0)-Bindung kommt.<sup>[31,32]</sup>

### 1.1.1. Reaktionsmechanismus der FLP-getriebenen $H_2$ -Spaltung

Mit der Entdeckung der FLP-getriebenen Spaltung von  $H_2$  stellte sich auch schnell die Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktion.<sup>[14]</sup> Die Arbeitsgruppen um SOÓS und PÁPAI haben dafür theoretische Untersuchungen an dem Modellsystem aus  $B(C_6F_5)_3$  und  $P(^tBu)_3$  durchgeführt. Dabei konnten sie zeigen, dass sich trotz der sterischen Trennung zwischen Bor und Phosphor ein *encounter complex* bildet. Dieser wird durch nichtkovalente

C-H...F-Wechselwirkungen stabilisiert und konnte vor kurzem sogar experimentell durch Neutronenstreuungsexperimente in Benzol nachgewiesen werden (**Schema 2**, oben li.).<sup>[33]</sup> PÁPAI *et al.* stellten anfangs die Vermutung an, dass im Übergangszustand innerhalb dieses Komplexes H<sub>2</sub> linear zwischen Bor und Phosphor steht.<sup>[34]</sup> GRIMME *et al.* konnten diese Hypothese in ihren Rechnungen nicht bestätigen und führten den Bindungsbruch im Übergangszustand auf die Polarisierung in einem elektrischen Feld zurück, welches durch die Donor- und Akzeptor-Atome hervorgerufen wird. In diesem Modell ist die Insertion des H<sub>2</sub> in das elektrische Feld und somit die Bildung eines „vorbereiteten“ Lewis-Paars (PLP) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Darin befindet sich das H<sub>2</sub>-Molekül nicht linear zwischen Donor und Akzeptor, sondern gewinkelt (**Schema 2**, oben re.).<sup>[35]</sup>



**Schema 2** Unterschiedliche Modelle zur Beschreibung des Mechanismus der H<sub>2</sub>-Spaltung durch FLPs.

Weitere computerchemische Untersuchungen von PÁPAI *et al.* konnten die Grenzen der *electric-field* Theorie aufzeigen. Die nichtlineare Lage des H<sub>2</sub> im Übergangszustand konnten sie bestätigen, schlugen aber ein *electron-transfer*-Modell vor. Dabei wird Elektronendichte des freien Elektronenpaares vom P(*t*Bu)<sub>3</sub> in das  $\sigma^*_{(\text{H}_2)}$ -Orbital des Diwasserstoffs übertragen. Simultan findet ein Elektrontransfer vom  $\sigma_{(\text{H}_2)}$ -Orbital in das freie  $\pi$ -Orbital des B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> statt. Im gleichen Schritt kommt es zur Bildung kovalenten P-H- und einer B-H-Bindung (**Schema 2**, unten li.).<sup>[34,36]</sup> Auch wenn dieses Modell in der Literatur am weitesten verbreitet ist, so wird es doch weiterhin kontrovers diskutiert.<sup>[37,38]</sup> Auf der Suche nach Belegen für die diskutierten Mechanismen konnten AUTREY und



HOUGHTON durch Kalorimetrieexperimente bestätigen, dass der Bindungsbruch sehr schnell verläuft. Ein kinetischer Isotopeneffekt zwischen  $H_2$  und  $D_2$  konnte bei diesen Untersuchungen nicht gefunden werden. Stattdessen bestätigen sie als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Diffusion des  $H_2$  in den *encounter complex*.<sup>[39]</sup>

Erstaunlich sind die Änderungen des Mechanismus, wenn statt  $tBu_3P$  das  $Mes_3P$  als Lewis-Base eingesetzt wird. In diesem Fall zeigen mechanistische Studien eindeutig, dass neben dem *electron-transfer*-Modell auch ein *single electron transfer* (SET) diskutiert werden muss. Obwohl schon früh in der Literatur ein Mechanismus über radikalische Zwischenstufen erwähnt wird, wurde diese Vermutung erst später experimentell bestätigt.<sup>[40]</sup> Bei der Umsetzung von  $Ph_3SnH$  mit  $tBu_3P/B(C_6F_5)_3$  kommt es zur erwarteten heterolytischen Spaltung der Sn-H-Bindung (**Schema 2**, unten re.). Mit  $Mes_3P$  konnten STEPHAN *et al.* in Gegenwart von  $B(C_6F_5)_3$  molekularen Wasserstoff aus 2 Åq.  $Ph_3SnH$  heterolytisch abspalten, was die Bildung von  $Ph_3SnSnPh_3$  beweist. Durch ein EPR-Spektrum der Mischung aus  $Mes_3P$  und  $Al(C_6F_5)_3$  gelang der Nachweis eines kurzlebigen frustrierten Radikalpaares (FRP) mit  $[(Mes)_3P]^+$ .<sup>[41]</sup> Aber auch  $[Ph_3C]^+$  oder  $[(Me_5C_6)_3Si]^+$  mit  $[B(C_6F_5)_4]^-$  als Anion sind in der Lage sterisch anspruchsvolle Phosphane, wie bspw.  $(Mes)_3P$  zum Radikalkation zu oxidieren, wie MÜLLER *et al.* durch EPR-Studien beobachten konnten.<sup>[37]</sup> In früheren Experimenten wurde eine Mischung aus  $(Mes)_3P$  und  $[(Me_5C_6)_3Si]^+$  erfolgreich in der Spaltung von  $H_2$  eingesetzt.<sup>[25]</sup>

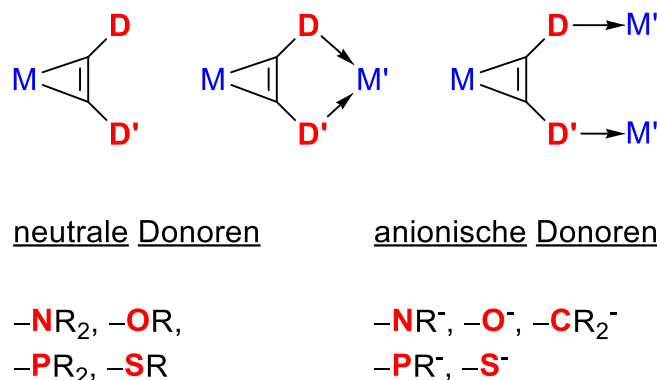
## 1.2. KOOPERATIVITÄT ZWISCHEN ÜBERGANGSMETALLZENTREN

Durch die Synthese und Untersuchung des Komplexes  $[Ru(NH_3)_5]_2(C_4H_4N^2)^{5+}$  durch CREUTZ und TAUBE wurde im Jahre 1969 erstmals ein gemischtvalenter Komplex eingehend analysiert.<sup>[42]</sup> Dabei sind die beiden Rutheniumzentren über die zwei Stickstoffdonoren des Pyrazins miteinander verbrückt und besitzen aufgrund eines schnellen Elektronentransfers formal die Oxidationsstufe +2.5. Der Umstand, dass beide Rutheniumatome chemisch identisch sind, konnte mit EPR und Mößbauer-Spektroskopie, sowie durch Einkristallstrukturanalytik bestätigt werden.<sup>[43]</sup> Solche innermolekularen Redoxreaktionen finden in Metalloenzymen auch in der Natur statt. Beispielsweise ist in der Acetyl-Coenzym A-Synthase ein  $Fe_4S_4$ -Cluster thiolatverbrückt an eine Nickeleinheit gebunden und ermöglicht so katalytisch die reversible Reduktion von  $CO_2$  zu  $CO$ .<sup>[44]</sup> Als weiteres Beispiel für polynukleare Metalloenzyme sind die Hydrogenasen zu nennen, welche die Reduktion von Protonen zu  $H_2$  katalysieren. Das reaktive Zentrum besteht aus sulfidverbrückten Eisen-Nickel-Clustern. Auch hier spielt die Kooperativität eine zentrale Rolle und ist Vorbild für biomimetische Verbindungen, die eine energieeffiziente Produktion von  $H_2$  ermöglichen.<sup>[45]</sup>

Für die Kooperativität zwischen zwei Metallatomen spielt unter anderem der Abstand eine gewichtige Rolle.<sup>[46]</sup> Daher ist es nicht verwunderlich, dass gerade das Cyanidion mit

seinen zwei Koordinationsstellen ein viel verwendeter Brückenligand in diesem Forschungsfeld darstellt. Vor allem für die Synthese von molekularen Magneten hat sich dieser Baustein als sehr tragfähig erwiesen, da über den kurzen Liganden die effektiven ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren aufrechterhalten werden können.<sup>[47]</sup> Die magnetischen Eigenschaften des BERLINER BLAUS ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) wurden erstmals durch DAVIDSON und WELO<sup>[48]</sup> im Jahre 1928 untersucht. Trotz des vorhandenen diamagnetischen  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zeigt BERLINER BLAU eine ferromagnetische Fernordnung<sup>[49]</sup> und hat daher als Strukturmotiv vielfach in diesem Forschungsfeld Anwendung gefunden.<sup>[50]</sup> Dies legte den Grundstein für folgende Untersuchungen an magnetischen Komplexen mit einer Vielzahl weiterer Liganden.<sup>[51]</sup> Aber auch in der Katalyse sind intramolekulare Redoxreaktionen von Bedeutung, da der erste Schritt eines Katalysezykluses aus der oxidativen Addition der Substratmoleküle an das katalytisch aktive Metallatom besteht. Dieses stellt die benötigten zwei Elektronen zur Verfügung. Um den Transfer zu unterstützen, wurden *non-innocent*-Liganden bzw. redoxaktive Liganden entwickelt, welche neben dem Metallatom als zusätzliches Elektronenreservoir dienen.<sup>[52]</sup> In Komplexen mit dieser Klasse von Liganden sind die Oxidationszahlen innerhalb des Moleküls und während des Katalysezykluses nicht klar bestimmbar. Dies gilt insbesondere auch für das wachsende Forschungsfeld der bimetalischen Katalysatoren, in denen der intramolekulare Elektronentransfer eine zentrale Rolle spielt.<sup>[53]</sup>

All diesen Anwendungen ist gemein, dass sie eine enge Kooperativität der Metallatome voraussetzen. Durch die Synthese von Komplexen mit Acetylendithiolat im  $\mu\text{-}\eta^2\text{-C,C}'\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'$ -Koordinationsmodus<sup>[54,55–59]</sup> legte der Arbeitskreis SEIDEL den Grundstein für umfangreiche Studien über das koordinationschemische Potenzial von  $\alpha$ -donor-substituierten Alkinkomplexen, die einen kurzen Metall-Metall-Abstand aufweisen. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, dass Acetylendithiolat intrinsisch instabil ist und zu stabileren Verbindungen umlagert, wie in theoretischen Untersuchungen gezeigt werden konnte.<sup>[60]</sup> Durch die *side-on*-Koordination an der Dreifachbindung kann Acetylendithiolat im Komplex stabilisiert werden. Dennoch ist es notwendig, den Liganden am Komplex aufzubauen. Die Koordination führt zu einem Abwinkeln der Substituenten am Alkin und ermöglichen über die freien Elektronenpaare am Schwefel die chelatartig koordiniert eines weiteren Metallzentrums (**Schema 3**).



**Schema 3** Mögliche Koordinationsmodi von  $\alpha$ -Donoralkinkomplexen.

Dieses Konzept ermöglichte den Zugang zu Ligand-verbrückten, polynuklearen Komplexen mit relativ kurzem Metall-Metall-Abstand. Im Arbeitskreis SEIDEL wurden vor allem die besonders stabilen  $\text{W}^{\text{II}}$ -Alkinkomplexe<sup>[61]</sup> in mehrkernigen Verbindungen mit S,S-Donoren<sup>[56]</sup>, aber auch mit S,N-<sup>[62,63]</sup> und P,S-Donoren<sup>[64,65]</sup> sowie P,P-Donoren<sup>[66,67]</sup> untersucht. Dabei ist neben verschiedensten Synthesestrategien für den Aufbau solcher Liganden am Metall auch der Einfluss der Donoratome und Änderungen im Rückgrat des Alkinkomplexes von Interesse. Besonders im Fokus stehen bei den Untersuchungen intramolekulares Redoxverhalten und die Frage, ob Komplexe mit unterschiedlichen Metallen Gemischtvalenz aufweisen.

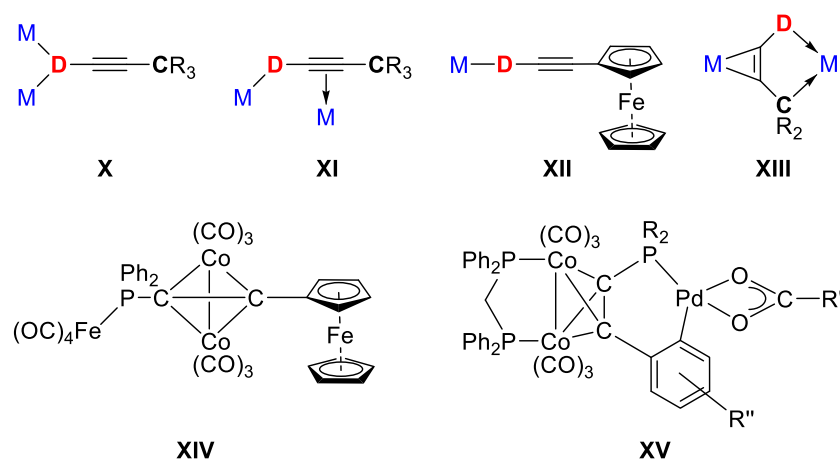
### 1.2.1. Komplexe mit $\alpha$ -C,P-substituierter Alkinen

Neben den verbreiteten koordinationschemischen Donoren der 15. und 16. Gruppe, sind auch Anionen der Gruppe 14 in  $\alpha$ -donorsubstituierten Alkinkomplexen denkbar. Bislang ist nur eine geringe Anzahl polynuklearer Komplexe literaturbekannt, bei denen ein Donor der 15. bzw. 16. Gruppe mit einem Carbanion kombiniert wurde. Am häufigsten wurden dabei Phosphanylalkine untersucht. Dabei sind vor allem die Arbeiten der Arbeitsgruppen um CARTY,<sup>[68–72]</sup> LALINDE<sup>[73–78]</sup> und LANG<sup>[79–81]</sup> zu nennen. Für Alkinyllthiolate sind lediglich Beispiele von DELGADO *et al.*<sup>[82]</sup> und SEYFERTH *et al.*<sup>[83]</sup> bekannt. Alkine vom Strukturtyp  $\text{D-C}_2\text{-CR}_2^-$  mit Stickstoff<sup>[84]</sup> oder Sauerstoff als Donor<sup>[85]</sup> wurden zwar als Liganden in polynuklearen Komplexen eingesetzt, lagern aber dort zum Vinylanion um.

Generell sind bei den literaturbekannten polynuklearen Komplexen mit  $\alpha$ -D,C-substituierten Alkinliganden drei Struktur motive zu unterscheiden (**Schema 4**). Zum einen kann das Donoratom zwei Metallzentren verbrücken (**X**)<sup>[86]</sup>, zum anderen kann zusätzlich zur Heteroatom-Metall-Bindung, noch die Alkinbindung als Koordinationsstelle genutzt werden (**XI**).<sup>[68–81,87]</sup> Der terminale Kohlenstoff wird dabei nicht für die Koordination eines weiteren Metalls genutzt, sondern meist mit einer Phenyl-, <sup>t</sup>Bu-, Methylgruppe oder einem  $\text{CF}_3$ -Rest abgesättigt. Ein  $\kappa^2$ -D,C-Koordinationsmodus vom Strukturtyp **XIII** ist bisher nicht realisiert worden. Im weitesten Sinne kann allerdings der

Ferrocenrest in  $\alpha$ -Position von Verbindung **XII** als solch ein Koordinationsmodus bezeichnet werden.<sup>[88]</sup> In dem von LANG *et al.* veröffentlichten Fe-Co-Komplex **XIV** ist zusätzlich noch das Alkin als Koordinationsstelle besetzt.<sup>[89]</sup> HONG *et al.* haben Co-Alkinkomplexe synthetisiert, bei dem die Donoren im  $\kappa^2$ -P,C-Modus an Palladium koordinieren. Im Gegensatz zum P-Donor, steht der C-Donor dabei in  $\beta$ -Position zum Alkin (**XV**).<sup>[90–92]</sup>

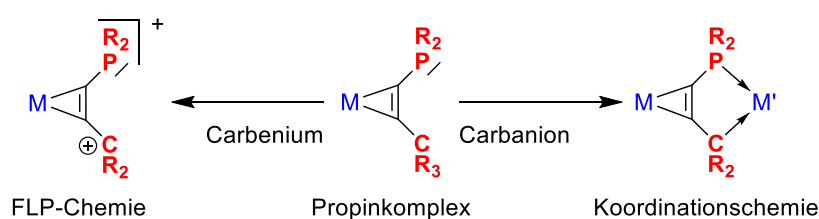
Es bleibt festzustellen, dass das Strukturmotiv eines  $\alpha$ -P,C-substituierten Alkinkomplexes, welcher ein weiteres Metall über beide Donoren koordiniert, eine neue, spannende Zielstruktur darstellt.



**Schema 4** Struktur motive von Polynuklearen  $\alpha$ -C,P-substituierten Alkinkomplexen (**X-XIII**), sowie Beispiele von LANG *et al.* (**XIV**)<sup>[89]</sup> und HONG *et al.* (**XV**).<sup>[90–92]</sup>

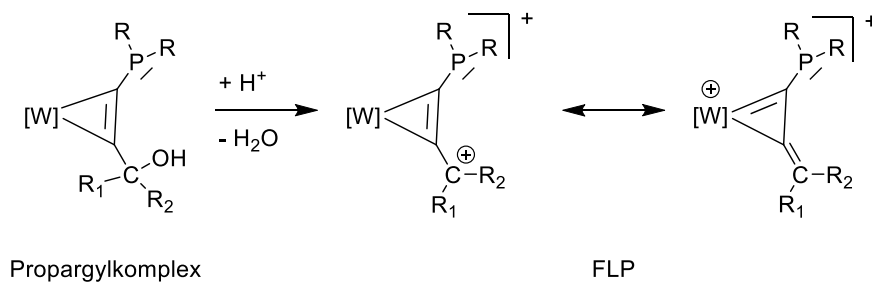
## 2. ZIELSTELLUNG DIESER ARBEIT

Komplexe mit  $\alpha$ -donorsubstituierten Alkinen haben nicht nur interessante Redox-eigenschaften gezeigt, sondern sie bieten als Metalloliganden vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Bisher standen als Donoren Elemente der Gruppe 15 und 16 im Zentrum der Forschung. Im Rahmen dieser Arbeit gilt es zu untersuchen, welche Eigenschaften durch Kohlenstoff als Donorelement der 14. Gruppe in diesem Zusammenhang erhalten werden. Die Möglichkeit, in  $\alpha$ -Phosphanylpropinkomplexen sowohl ein terminales Carbenium als auch ein Carbanion erzeugen zu können, sollte zu interessanten Reaktivitäten sowohl im Bereich der FLP- als auch der Koordinationschemie führen (**Schema 5**).



**Schema 5** Reaktivitäten von Phosphanylpropinkomplexen mit terminalem Carbenium oder Carbanion.

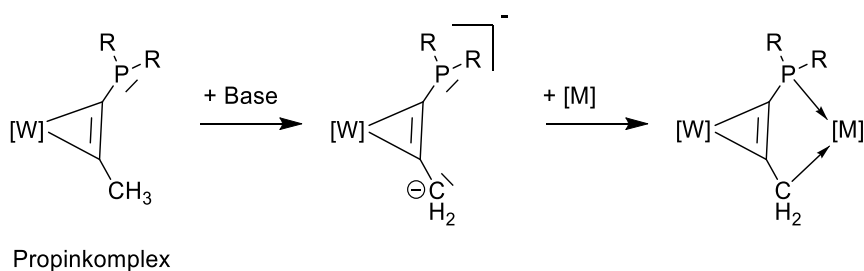
Ein Lewis-saures Carbeniumion in Kombination mit einem Lewis-basischen Phosphan sollte FLP-ähnliche Reaktivitäten aufweisen, wenn der Abstand zwischen beiden ausreichend groß ist, um eine direkte Wechselwirkung zu verhindern. Bisher war dies in intramolekularen Systemen noch nicht untersucht worden. Um dies realisieren zu können, boten sich Alkinkomplexen an. Durch das Metallzentrum im Rückgrat lässt sich ebenfalls die Reaktivität des Carbeniums modifizieren. Gleichzeitig musste dabei ein *bend-forward*<sup>[31]</sup> oder eine „*flip-flop*“-Wechselwirkung<sup>[93]</sup> verhindert werden, bei der einer der Substituenten direkt an das Metall bindet. Dafür bot sich der in Alkinkomplexen gut untersuchte  $Tp^*W(CO)$ -Baustein an ( $Tp^*$  = Hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borat). Bei diesem wurden bislang keine direkten Wechselwirkungen zwischen  $\alpha$ -Substituent und Metallatom beobachtet. Folglich wurden *side-on*-koordinierte Propargyl-Wolfram-Komplexe als Ausgangsverbindung gewählt, welche sich mit starken Säuren in metallstabilisierte Carbeniumionen überführen lassen sollten (**Schema 6**).



**Schema 6** Darstellung eines Alkinkomplexes mit terminalem Carbeniumzentrum aus einem Propargylkomplex.

Neben der Darstellung dieser Verbindungen sollte dieses mittels spektroskopischer Methoden und chemometrischer Auswerteverfahren bezüglich ihrer Reaktivität und deren Einordnung hinsichtlich des radikalischen oder des ionischen Verlauf von FLP-Reaktionen untersucht werden (**Schema 5**, linke Seite).

Die Synthese von polynuklearen Komplexen aus  $\alpha$ -C,P-substituierten Alkinkomplexen des Wolframs wurde ausgehend von Phosphanylpropin-Liganden in Angriff genommen (**Schema 7**).

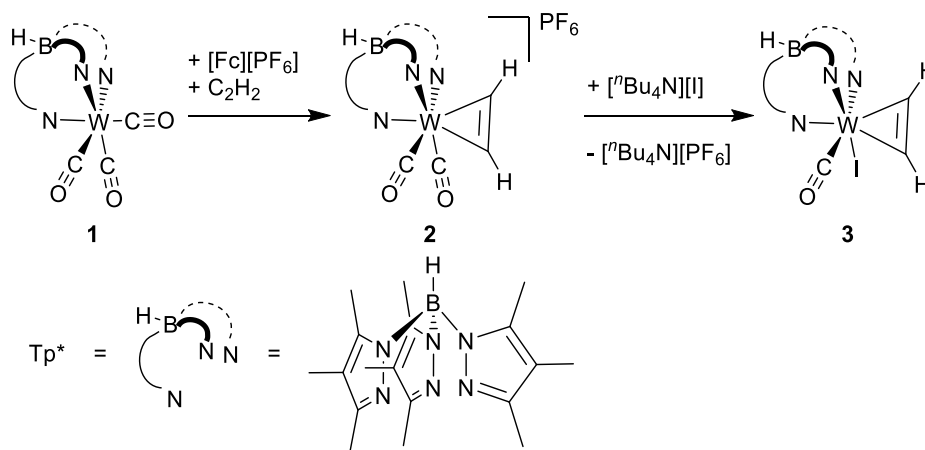


**Schema 7** Synthesestrategie für polynukleare Komplexe aus Phosphanylpropin-Komplexen.

Durch Deprotonierung generierte Carbanionen sollten mit geeigneten Metallpräkursoren abgefangen werden (**Schema 5**, rechte Seite). Neben der Darstellung der Komplexe ist sowohl die Redoxchemie des Propinkomplexes als auch die der polynuklearen Komplexe von Interesse.

### 3. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In jüngster Vergangenheit wurden vom Arbeitskreis SEIDEL die selektive Synthese von Mono- und Bisphosphanylalkinkomplexen vorgestellt und deren Synthesepotenzial intensiv untersucht.<sup>[66,67,94]</sup> Ausgehend vom  $W(CO)_6$  lässt sich mit dem von TROFIMENKO entwickelten Scorpionatliganden Hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borat ( $Tp^*$ )<sup>[95]</sup> nach einer abgewandelten Vorschrift von TEMPELTON in zwei Stufen der 17-Valenzelektronen-Komplex  $Tp^*W(CO)_3$  (**1**) synthetisieren.<sup>[96]</sup>

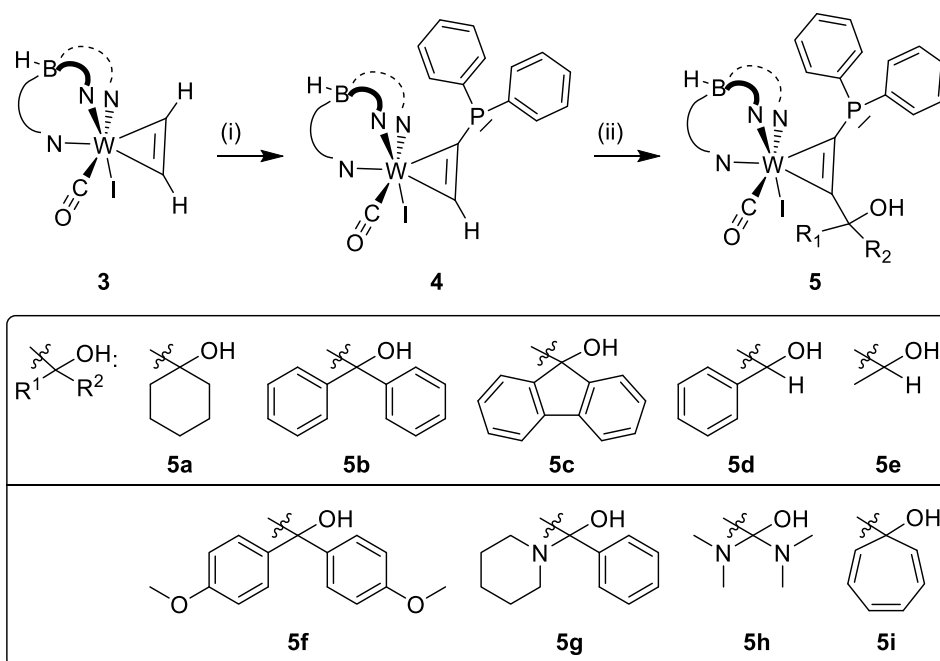


**Schema 8** Syntheseroute zum Alkinkomplex  $Tp^*W(CO)I(HC_2H)$  (**3**).

Dieser lässt sich mit  $[Cp_2Fe][PF_6]$ <sup>[97]</sup> in Gegenwart von Acetylen in den Komplex  $[Tp^*W(CO)_2(HC_2H)][PF_6]$  (**2**) überführen, der sich direkt mit Tetrabutylammoniumiodid zu  $Tp^*W(CO)I(HC_2H)$  (**3**) umsetzen lässt (**Schema 8**).<sup>[94]</sup> Ausgehend von diesem luftstabilen und im Gramm-Maßstab darstellbaren Komplex lassen sich durch Deprotonierung selektiv Elektrophile am Alkin einführen, womit der Komplex **3** die Ausgangsverbindung für diese Arbeit darstellt.<sup>[64]</sup>

#### 3.1. SYNTHESE VON PHOSPHAPROPARGYLKOMPLEXEN

Für die Synthese von Carbeniumionen in  $\alpha$ -Position an Alkinkomplexen, wurden geeignete Phosphapropargylkomplexe als Edukte synthetisiert. Diese lassen sich durch Einwirkung von Säure und unter Abspaltung von  $H_2O$  in die gewünschten Kationen überführen. Dafür wurde auf die im Arbeitskreis SEIDEL etablierte modulare Synthesestrategie zurückgegriffen. Eine direkte Koordination von phosphansubstituierten Alkinen führt zur Koordination über den Phosphor an das Wolfram.<sup>[64]</sup> Der grüne Acetylenkomplex  $Tp^*W(CO)I(HC_2H)$  (**3**) wurde mittels  $nBuLi$  bei  $-80^\circ C$  deprotoniert (**Schema 9**). Die gebildete tiefblaue Lösung des Acetylids wurde mit Chlordiphenylphosphan versetzt, wobei die Substitution am Alkin selektiv in *anti*-Position zum CO-Liganden erfolgt.<sup>[98]</sup> Die Phenylgruppen sind dabei in einer Tasche des  $Tp^*$ -Liganden angeordnet. Dadurch wird die ohnehin schon relativ hohe Rotationsbarriere weiter erhöht.<sup>[99]</sup>

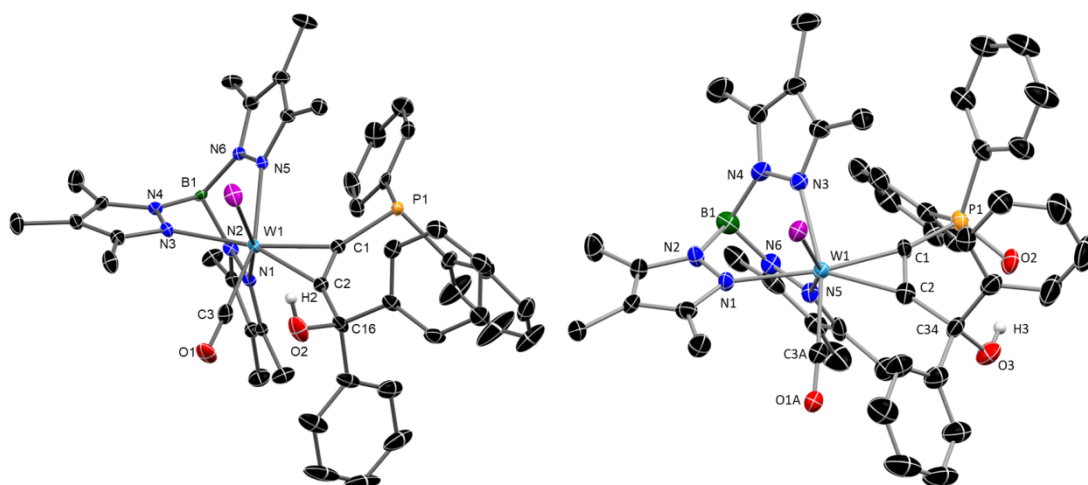


**Schema 9** Stufenweise Synthese von Phosphapropargylkomplexen **5** aus dem Alkinkomplex  $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{I}(\text{HC}_2\text{H})$  (**3**). (i)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{ClPPh}_3$ ,  $-80^\circ\text{C}$ , THF; (ii) 1.  $n\text{-BuLi}$  2. Carbonyl 3. 1 Äq.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ , THF. Verwendete Carbonyle in der Reihenfolge für **5a** bis **5i** von links nach rechts: Cyclohexanon, Benzophenon, Fluorenon, Benzaldehyd, Acetaldehyd, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, Phenyl(piperidin-4-yl)methanon, Tetramethylurea, Tropon.

Ausgehend vom Komplex **4** gelang es nach erneuter Deprotonierung mit  $n\text{-BuLi}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  verschiedenste Ketone und Aldehyde als Elektrophile einzuführen. In Anlehnung an eine Vorschrift von TEMPLETON *et al.* wurde dabei allerdings nicht mit  $\text{HCl}$ , sondern mit einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{O}$  reprotoniert.<sup>[100]</sup> Die so erhaltenen Phosphapropargyl-Liganden sind zwar größtenteils in der Literatur beschrieben<sup>[101]</sup>, aber lediglich BIGORGNE hat diese Substanzklasse bisher als Ligand in Nickelkomplexen des Typs  $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$  untersucht.<sup>[102]</sup>

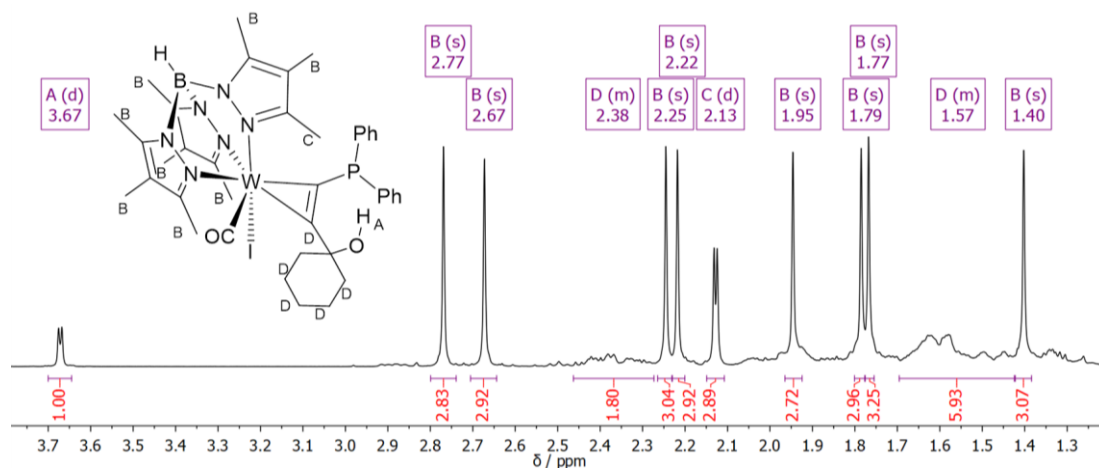
Bemerkenswerter Weise unterscheidet sich die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von den Substraten deutlich. Bei der Synthese von **5a**, **5d** und **5e** war die Reaktion innerhalb von Minuten durch einen Farbumschlag vom blauen Acetylid zum jeweils grünen Produkt erkennbar abgeschlossen. Die Reprotonierung mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei tiefen Temperaturen hatte keine weitere Farbänderung zur Folge. Im Gegensatz dazu reagierten die sterisch anspruchsvolleren Ketone Benzophenon und Fluorenon nur langsam. So musste die Reaktion über mehrere Stunden bei konstant  $-80^\circ\text{C}$  gerührt werden, um **5b** und **5c** in guten Ausbeuten zu erhalten. Bei der Synthese von Verbindungen **5f-h** konnte trotz langer Reaktionszeiten von mehreren Stunden bei  $-80^\circ\text{C}$  nur das Edukt quantitativ zurückgewonnen werden. Ursächlich dafür ist die verringerte Elektrophilie der eingesetzten Carbonyle. Eine Sonderstellung nimmt die Umsetzung mit Tropon (**5i**) ein. Der 7-Ring blieb im Produkt nicht erhalten, sondern lagerte sich zum Phenylring um. Folglich wurde statt des gewünschten Produktes **5i** Verbindung **5d** erhalten.





**Abbildung 1** Molekülstruktur im Kristall von **5b** (li.) und **5bO** (re.).

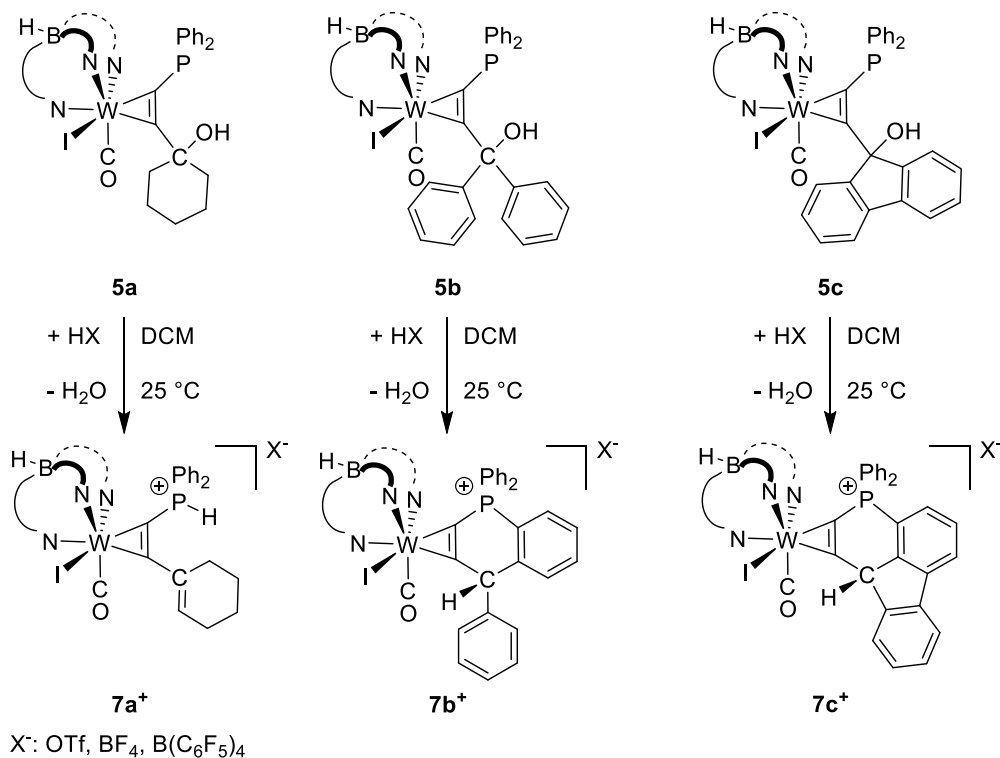
Geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse konnten für alle Produkte **5a-e** durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Produktlösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden. Beim Vergleich der Molekülstrukturen fällt die Stellung der Hydroxylgruppe auf, welche nicht in Richtung des Phosphors zeigt. Stattdessen steht die OH-Gruppe in die entgegengesetzte Richtung, wie aus der in **Abbildung 1** beispielhaft gezeigten Verbindung **5b** ersichtlich ist. Wird die Verbindungen **5b** mit Luftsauerstoff zum entsprechenden Phosphanoxid **5bO** umgesetzt, zeigt sich ein anderes Bild. Die Hydroxylgruppe zeigt nun in der Molekülstruktur in die Richtung des Sauerstoffs des Phosphanoxids. Dieser Umstand unterstreicht, dass die Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoff frei drehbar und nicht sterisch gehindert sind. Durch die Oxidation von **5b** zu **5bO** ist das Signal des Protons der Hydroxylgruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5.0 ppm auf 8.71 ppm deutlich tieffeldverschoben. Es kann damit als erwiesen gelten, dass die  $\text{P}=\text{O}\cdots\text{HO}$  Wasserstoffbrückenbindung der Molekülstruktur im Kristall auch in Lösung erhalten bleibt. Das wirft die Frage auf, ob alle Derivate im Kristall und in der Lösung die gleiche Struktur haben. Für Verbindung **5a** zeigt die Hydroxylgruppe in der Molekülstruktur im Kristall ebenfalls vom Phosphor weg (**Abbildung A1** im Anhang). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum hingegen spaltet das Signal der OH-Gruppe zu einem Dublett auf ( $\delta = 3.7$  ppm,  $J = 2.4$  Hz, **Abbildung 2**). Durch Austauschversuche mit  $\text{D}_2\text{O}$  konnte das Signal zweifelsfrei zugeordnet werden. Dieses spricht für eine Wechselwirkung mit dem Phosphoratom in Lösung und somit für eine andere Struktur als im Kristall. Diese Wechselwirkung ist auch für eine der Methylgruppen im  $\text{Tp}^*$ -Liganden zu beobachten ( $\delta = 2.1$  ppm,  $J = 2.3$  Hz), welche in der Festkörperstruktur im Kristall räumlich benachbart zum Phosphor steht. Die Kopplungskonstanten sind allerdings zu gering, um sie in protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zu detektieren.



**Abbildung 2**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **5a**. Sowohl das Signal A für das Hydroxyl-Proton, als auch die Resonanz G für die Protonen einer Methylgruppe des  $\text{Tp}^*$ -Liganden spalten zum Dublett auf.

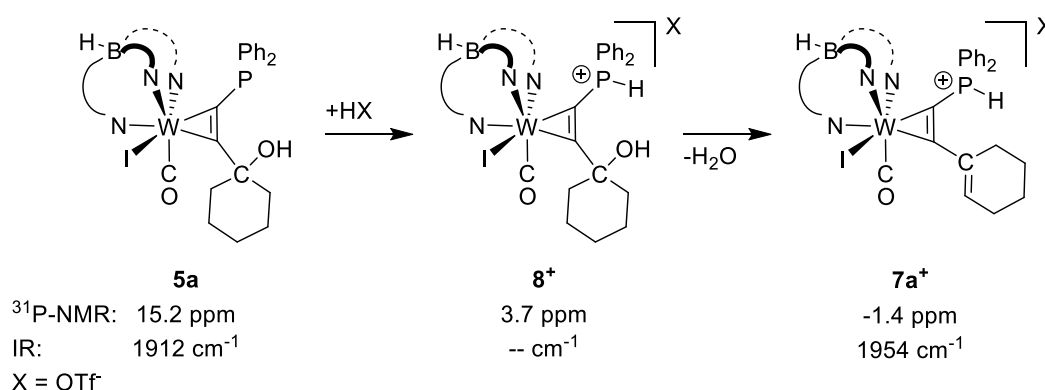
### 3.2. REAKTION VON PHOSPHAPROPARGYLKOMPLEXEN MIT SÄUREN

Zur Darstellung der Alkinkomplex-basierten Carbeniumionen wurden ausgewählte Propargylkomplexe mit einem Äquivalent an starker Säure wie HOTf,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  oder JUTZI-Säure  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ <sup>[103]</sup> umgesetzt (**Schema 10**). Die Zugabe der Säure zu der grünen Lösung der Phosphapropargylkomplexe, führte zu einem Farbumschlag nach Rot.



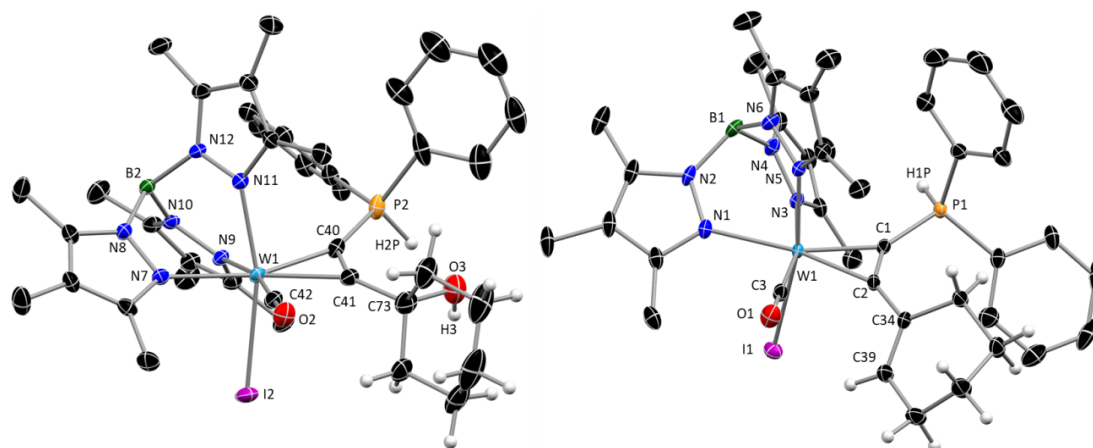
**Schema 10** Reaktion unterschiedlicher Phosphapropargylkomplexe mit starken Säuren.

Das letztendlich gelbe Reaktionsprodukt wird nach einiger Zeit erhalten, wobei die Reaktionsdauer nicht nur vom Komplex, sondern augenscheinlich auch von der Größe des korrespondierenden Anions abhängt. Bei allen Reaktionen kommt es zu der gewünschten Abspaltung der Hydroxylgruppe. Bei der Reaktion von **5a** zu **7a<sup>+</sup>** bildet sich statt des erwarteten Carbeniumions durch 1,2-Dehydratisierung eine Doppelbindung im Cyclohexanyl-Rest. Die einzelnen Zwischenstufen der Reaktion konnten kristallisiert und somit im Festkörper nachvollzogen werden (**Schema 11**). Es gelang bei der Umsetzung mit HOTf, einen Kristall zu erhalten, in welchem neben dem Produkt **7a<sup>+</sup>** auch das Zwischenprodukt **8<sup>+</sup>** kristallisierten.



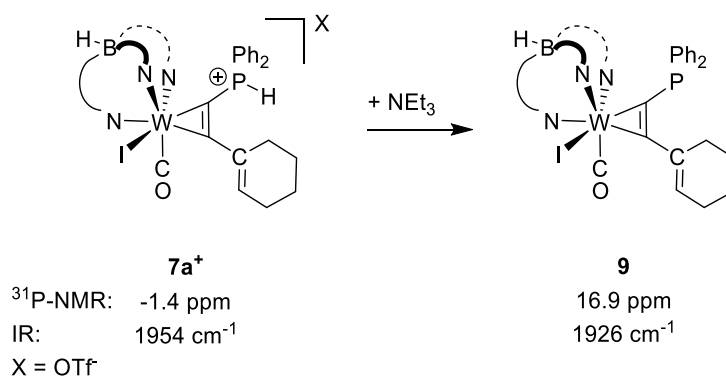
**Schema 11** Reaktion von Komplex **5a** über **8<sup>+</sup>** zu Verbindung **7a<sup>+</sup>**.

Hierbei zeigt sich, dass das Phosphan im Gegensatz zur Hydroxylgruppe die höhere Basizität besitzt und folglich zuerst protoniert wird (**Abbildung 3**). Die entstandene Doppelbindung in **7a<sup>+</sup>** zwischen C34 - C39 liegt mit 1.331(4) Å im Bereich des erwarteten Abstandes ( $\sum r_{kov} = 1.34$  Å).<sup>[104]</sup> Die Resonanz im protonengekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum spaltet zum Dublett mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{PH} = 513$  Hz auf. Für **8<sup>+</sup>** liegt das Signal bei 3.7 ppm und für **7a<sup>+</sup>** ist die Resonanz weiter zum Hochfeld verschoben und bei -1.4 ppm zu finden. Im IR-Spektrum ist die CO-Bande von Verbindung **7a<sup>+</sup>** entsprechend um 42 cm<sup>-1</sup> zu höheren Energien verschoben und bei 1954 cm<sup>-1</sup> zu finden. Versuche, **5a** als Ausgangsverbindung für die Synthese von 2-kernigen Komplexen zu nutzen, gelangen nicht. In Anlehnung an eine Vorschrift von URNEZIUS *et al.* wurde **5a** mit Cp<sub>2</sub>Ni umgesetzt.<sup>[105]</sup> Auch längeres Kochen unter Rückfluss in Toluol führten weder zu Änderung im IR- noch im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum. Eine Reaktion von **5a** mit NiCl<sub>2</sub>·DME in Gegenwart von Base in THF konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Auch das Erhitzen zum Sieden unter Rückfluss führte zu keiner gewünschten Reaktion.



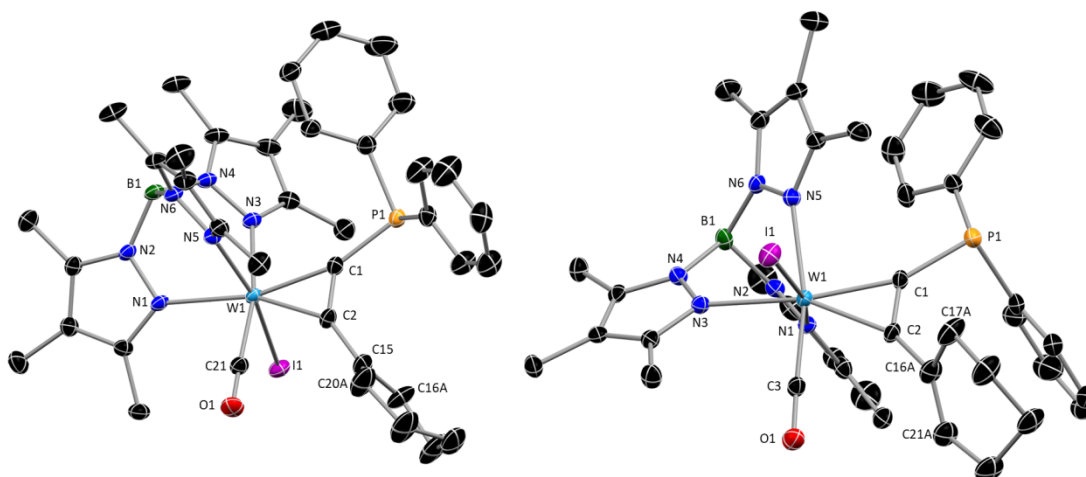
**Abbildung 3** Molekülstruktur im Kristall von **8-OTf** (li.) und **7a-OTf** (re.) im selben Kristall.

Nach der Abspaltung der Hydroxylgruppe durch Säure kann mit geeigneten Basen die formale Wassereliminierung vervollständigt werden. Umsetzungen von Komplex **7a<sup>+</sup>** mit Triethylamin führt zur Verbindung **9** (**Schema 12**).



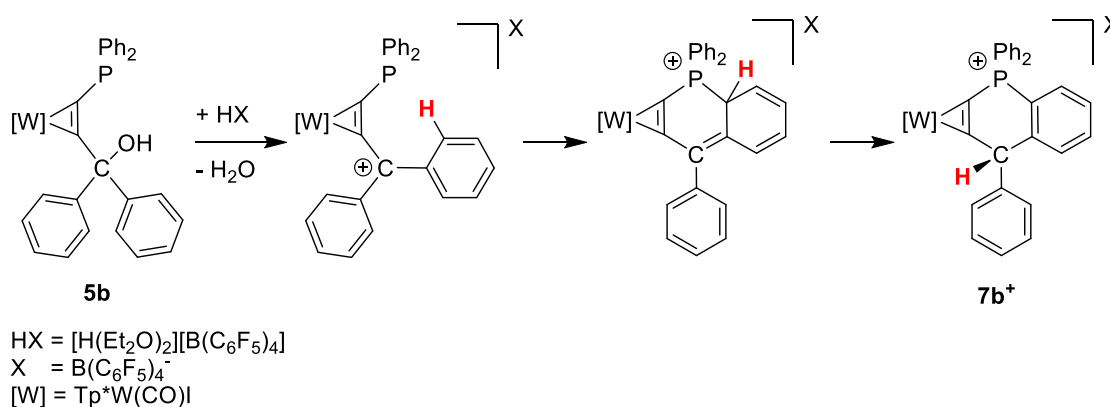
**Schema 12** Deprotonierung von **7a<sup>+</sup>** mit Triethylamin führt zu **9**.

Als Folge der Deprotonierung verändern sich die spektroskopischen Eigenschaften, und ähneln wieder denen des Eduktes **5a** vor der Zugabe von Säure. Die Resonanz im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum liegt bei 16.9 ppm und die Bande der CO-Valenzschwingung wurde bei  $1926 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Komplex **9** konnte in zwei Modifikationen unterschiedlicher Farbe kristallisiert werden (**Abbildung 4**). Vorrangig wurden grüne Kristalle der  $\alpha$ -Modifikation in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle gefunden. Ein blauer Kristall, der im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisierte, kann aufgrund der etwas geringeren Dichte als  $\beta$ -Modifikation bezeichnet werden. Der maßgebliche Unterschied der Modifikationen besteht in der Stellung der Phenylgruppen am Phosphor und der Doppelbindung im Cyclohexenylring. Alle weiteren Bindungsabstände und -winkel beider Modifikationen unterscheiden sich nicht signifikant.



**Abbildung 4** Molekülstruktur im Kristall der beiden Modifikationen von **9**. Die  $\alpha$ -Modifikation **9-grün** ist links und rechts die  $\beta$ -Modifikation **9-blau** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel(°): **9-grün**: W1-C1 2.039(3), W1-C2 2.055(3), W1-C21 1.953(3), P1-C1 1.792(3), C1-C2 1.328(4), C2-C15 1.471(4), C15-C20A 1.338(12), C15-C16A 1.460(11), C2-C1-P1 133.4(2), C1-C2-C15 140.0(3). **9-blau**: W1-C1 2.035(4), W1-C2 2.047(4), W1-C3 1.952(4), P1-C1 1.795(4), C1-C2 1.322(6), C2-C16 1.468(5), C16-C21A 1.336(17), C16-C17A 1.510(15), C2-C1-P1 129.7(3), C1-C2-C16 136.5(4).

Um eine Dehydratisierung des aliphatischen Rests am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Alkins zu verhindern, wurde die Reaktion ebenfalls mit Verbindung **5b** durchgeführt. Im Unterschied zu Komplex **5a** befinden sich anstelle des Cyclohexylringes zwei Phenylgruppen. Diese sollten in der Lage sein, ein benachbartes Carbeniumzentrum zu stabilisieren, welches mutmaßlich nach der Zugabe der Säure gebildet wird (**Schema 13**). Der vollständige Umsatz von **5b** zur Verbindung **7b**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> konnte mit der Bildung einer Bande im IR-Spektrum bei 1949 cm<sup>-1</sup> bestätigt werden. Die Einkristallstrukturanalyse des Produktes brachte Klarheit über das Endprodukt.

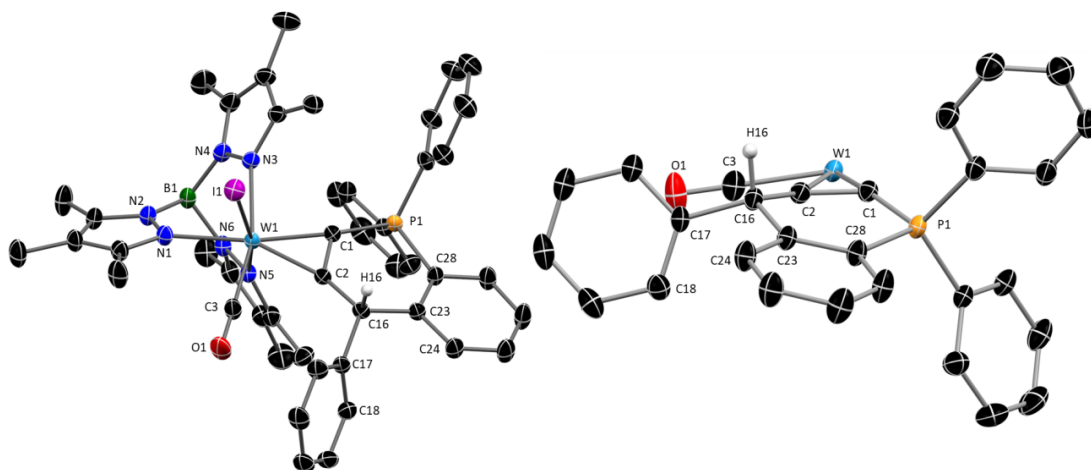


**Schema 13** Reaktion von **5b** mit starker Säure zu **7b**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Nach der Dehydratisierung und Bildung eines Carbeniums kommt es wahrscheinlich nach dem Ringschluss zu einer sigmatropen Umlagerung.

Im Gegensatz zum erwarteten Carbenium führte die Reaktion zu einem Ringschluss unter Ausbildung einer Phosphoniumgruppe. Diese Zyklisierung wird durch die Bildung einer

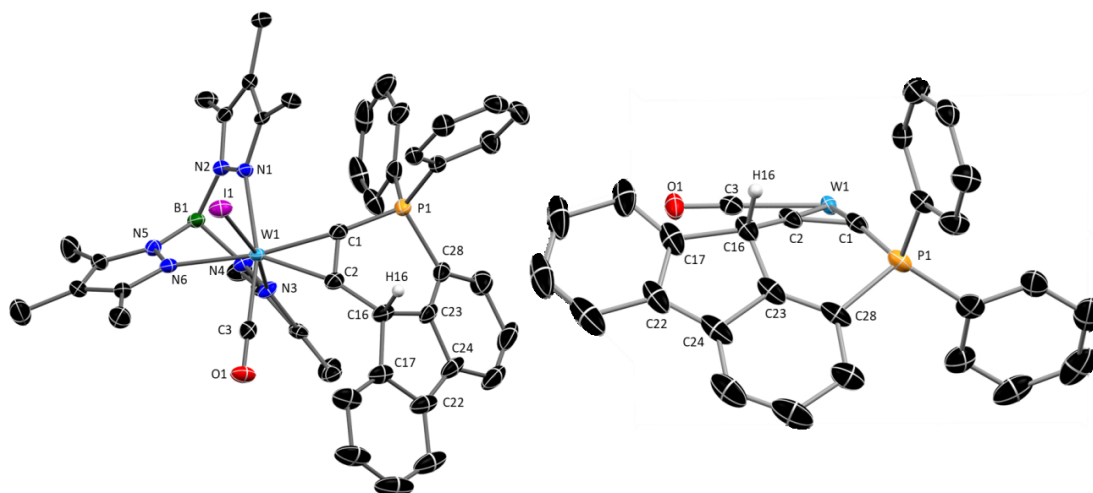
neuen C-P-Bindung zu einem *ortho*-Kohlenstoff-Atom eines der Phenylringe am  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom des Alkins hervorgerufen. Dieser Ringschluss setzt mit hoher Wahrscheinlichkeit die vorausgehende Bildung der Carbeniumgruppe durch gewünschte Dehydratisierung voraus. Nach der Knüpfung der neuen C-P-Bindung führt eine sigmatrope Umlagerung des Wasserstoff-Atoms von der *ortho*-Position am angegriffenen Phenylring zum Kohlenstoff-Atom in  $\alpha$ -Position des Alkins zum Endprodukt.

Aus der Molekülstruktur wird die Verzerrung am Kohlenstoff-Atom C16 infolge des neu gebildeten Ringes ersichtlich (**Abbildung 5**). So ist der Winkel zwischen C2-C16-C17 mit  $117.21(14)^\circ$  deutlich größer als der für  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome erwartete Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$ . Das Proton H16 zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 6.5 ppm. Obwohl es sich bei **7b**<sup>+</sup> formal um ein Phosphonium-Kation handelt, verschiebt sich das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum marginal von 12.5 ppm auf 9.5 ppm. Allerdings verschiebt sich die CO-Bande signifikant von  $1931\text{ cm}^{-1}$  auf  $1949\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 5** Molekülstruktur im Kristall von **7b**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (li.) und Seitenansicht durch die W1-C1-C2-Ebene (re.). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden hier Iodid- und Tp\*-Ligand, sowie das Gegenion B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> ausgeblendet.

Um einen Ringschluss zu verhindern, sollte eine Bindung, die zwischen C18 und C24 beide Phenylringe miteinander verknüpft, zu ausreichend sterischem Anspruch führen, um diese zu unterdrücken. Verbindung **5c** weist mit dem Fluorenyl-Substituenten einen solchen starren Rest auf. Analog zu **5a** und **5b** wurde auch **5c** mit Säure umgesetzt. Die Reaktionszeit verlängerte sich deutlich. Die rot-braune Färbung, die nach der Säurezugabe zu beobachten war, blieb sichtbar länger erhalten. Die geringe Tieffeldverschiebung des Produktes **7c**<sup>+</sup> im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 15.4 ppm auf 10.9 ppm, sowie die deutlichere Verschiebung der CO-Bande von  $1923\text{ cm}^{-1}$  hin zu höheren Energien auf  $1975\text{ cm}^{-1}$  weisen auf ein Produkt analog zu **7b**<sup>+</sup> hin. Aus der Molekülstruktur in **Abbildung 6** wird deutlich, dass sich trotz gestiegenem sterischen Anspruches ein cyclisches Phosphonium gebildet hat.



**Abbildung 6** Molekülstruktur im Kristall von **7c**-OTf-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (li.) und Seitenansicht durch die W1-C1-C2-Ebene (re.). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden hier Iodid- und Tp\*-Ligand, sowie das Gegenion OTf ausgeblendet.

Wie aus der Seitenansicht der Molekülstruktur von **7c**<sup>+</sup> deutlich wird, ist die Bindungssituation um Kohlenstoffatom C16 verzerrter als es in Verbindung **7b**<sup>+</sup> der Fall ist (**Tabelle 1**). So ist die Geometrie um das tertiäre Kohlenstoff-Atom in **7b**<sup>+</sup> mit einer Winkelsumme von 343.6° um C16H vergleichsweise tetraedrische. In Verbindung **7c**<sup>+</sup> spiegeln Winkel von 103.4(4)° bis 124.8(4)° um C16H eine starke Verzerrung in Richtung planare Ringstruktur wieder. Des Weiteren ist die Bindung P1-C28 von 1.786(2) Å (**7b**<sup>+</sup>) auf 1.808(4) Å (**7c**<sup>+</sup>) aufgeweitet. Dafür ist die Bindung zwischen C23 - C28 bei **7c**<sup>+</sup> mit 1.386(7) Å kürzer als in **7b**<sup>+</sup> mit 1.405(2) Å. Alle weiteren Bindungen im neu gebildeten Ring von **7b**<sup>+</sup> und **7c**<sup>+</sup> unterscheiden sich nicht bedeutsam.

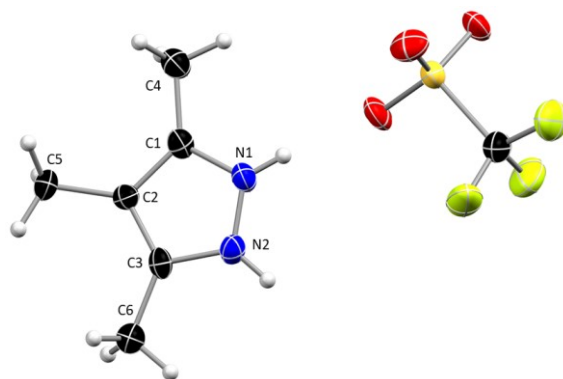
**Tabelle 1** Vergleich der Bindungsparameter der Molekülstrukturen von **7b**<sup>+</sup> und **7c**<sup>+</sup>.

Verbindung <b>7b</b> <sup>+</sup> Abstand [Å]/Winkel [°]	Bindung	Verbindung <b>7c</b> <sup>+</sup> Abstand [Å]/Winkel [°]
1.786(2)	P1 - C28	1.808(4)
1.744(2)	P1 - C1	1.753(4)
1.332(2)	C1 - C2	1.341(6)
1.502(2)	C2 - C16	1.501(6)
1.537(2)	C16 - C23	1.517(7)
1.405(2)	C23 - C28	1.386(7)
117.21(14)	C2-C16-C17	124.8(4)
112.34(14)	C2-C16-C23	107.0(3)
114.06(14)	C23-C16-C17	103.4(4)

Als Nebenprodukt konnten aus dem Reaktionsgemisch von **5b** mit HOTf vereinzelt farblose Kristalle erhalten werden, bei denen es sich um 3,4,5-Trimethylpyrazoliumtriflat



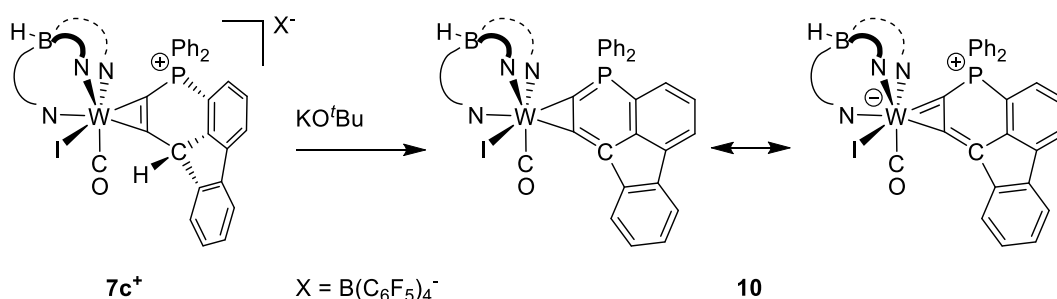
handelt (**Abbildung 7**). Dies verdeutlicht, dass lokale Überschüsse von Säure zu vermeiden sind, da sie zum Abbau des Komplexes und des Tp\*-Liganden führen.



**Abbildung 7** Molekülstruktur im Kristall von 3,4,5-Trimethylpyrazoliumtriflat. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel(°): C1-C2 1.391(5), C2-C3 1.385(5), N2-C3 1.345(4), N1-N2 1.341(4), N1-C1 1.337(5), C1-N1-N2 110.0(3), N1-N2-C3 108.5(3), N1-C1-C2 107.1(3).

### 3.3. SYNTHESE EINES $\eta^2$ - $\lambda^5$ -PHOSPHINYN-KOMPLEXES

Im Gegensatz zur Deprotonierung von **7a**<sup>+</sup> zu **9** (S. 16) hat die Deprotonierung von **7c**<sup>+</sup> drastischere Folgen. Wie die verzerrt-tetraedrische Umgebung am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Alkins vermuten lässt, kann an dieser Position leicht deprotoniert werden (**Schema 14**). Die Zugabe von KO<sup>t</sup>Bu zu einer Lösung von **7c**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> führte zu einem Farbumschlag von gelb hin zu intensiv grün.

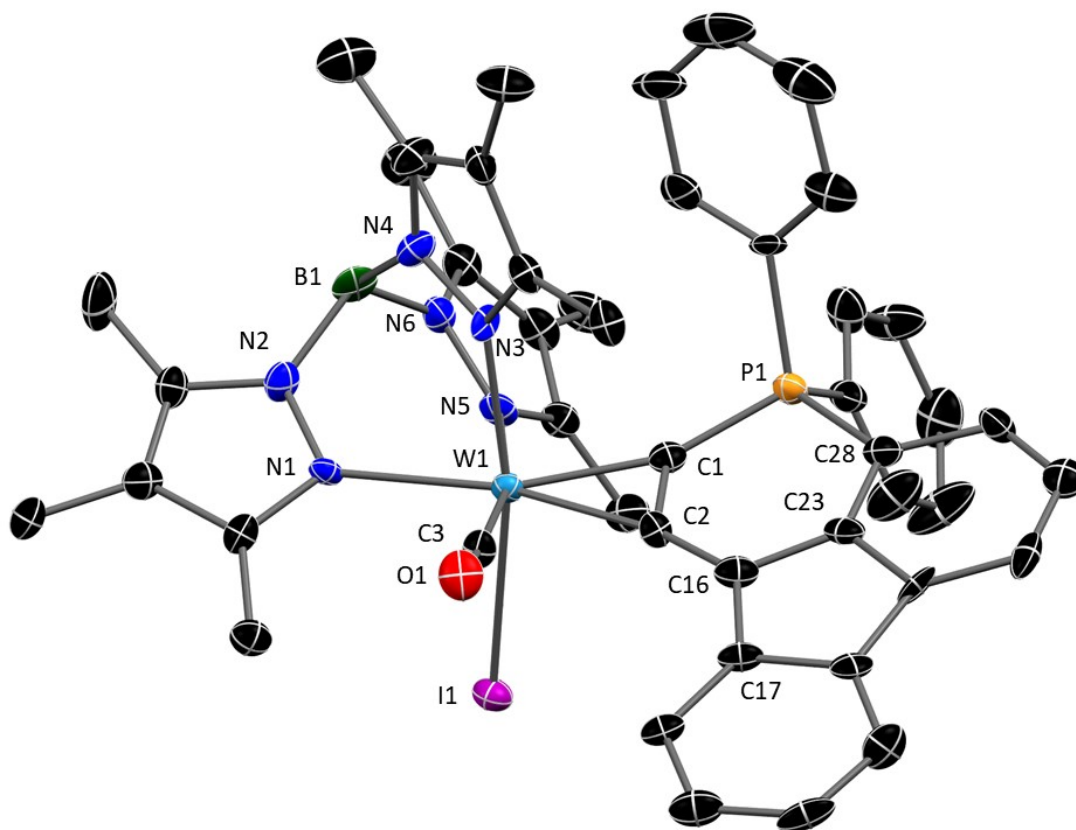


**Schema 14** Die Deprotonierung des Phosphoniumalkinkomplex **7c**<sup>+</sup> führt zu einem *side-on*-koordiniertem 1,2-Didehydro- $\lambda^5$ -Phosphinin (**10**), welches auch als ein  $\eta^2$ - $\lambda^5$ -Phosphinyn-Komplex bezeichnet werden kann.

Die Deprotonierung hat auf die Verschiebung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur geringe Änderung von 12.9 ppm hin zu 10.9 ppm zur Folge. Im Gegensatz dazu verschiebt sich die CO-Bande deutlich von 1975 cm<sup>-1</sup> hin zu 1903 cm<sup>-1</sup>. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass es im Zuge der Reaktion zu einer Planarisierung des *side-on*-koordinierten C<sub>5</sub>P-Ringsystem kommt. Bei diesem neu gebildeten Heterozyklus handelt es sich um den eines 1,2-Didehydro- $\lambda^5$ -phosphinins. Da dieser aus der Gruppe der Aryne stammt, kann diese Verbindung auch als  $\eta^2$ - $\lambda^5$ -Phosphinyn-Komplex bezeichnet werden. Die Summe der

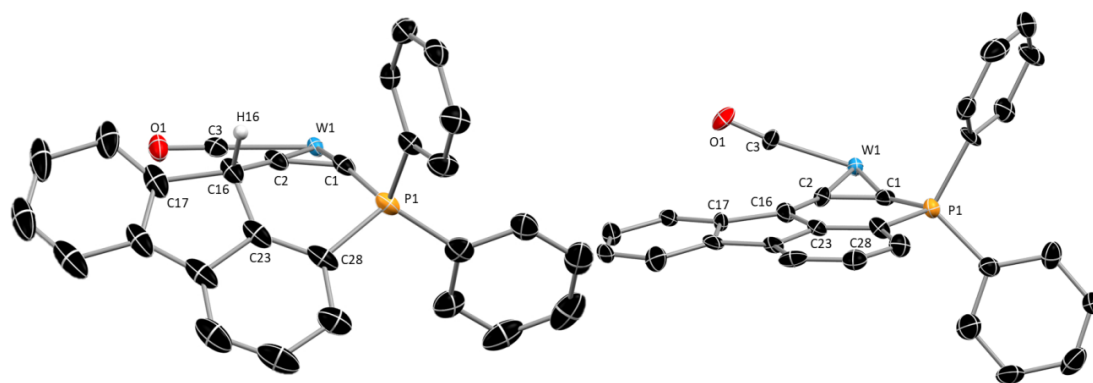


Winkel um C16 beträgt  $359.8^\circ$ , wobei der Winkel zwischen C2-C16-C17 mit  $135.4^\circ$  deutlich vom idealen Winkel mit  $120^\circ$  abweicht (**Abbildung 8**).



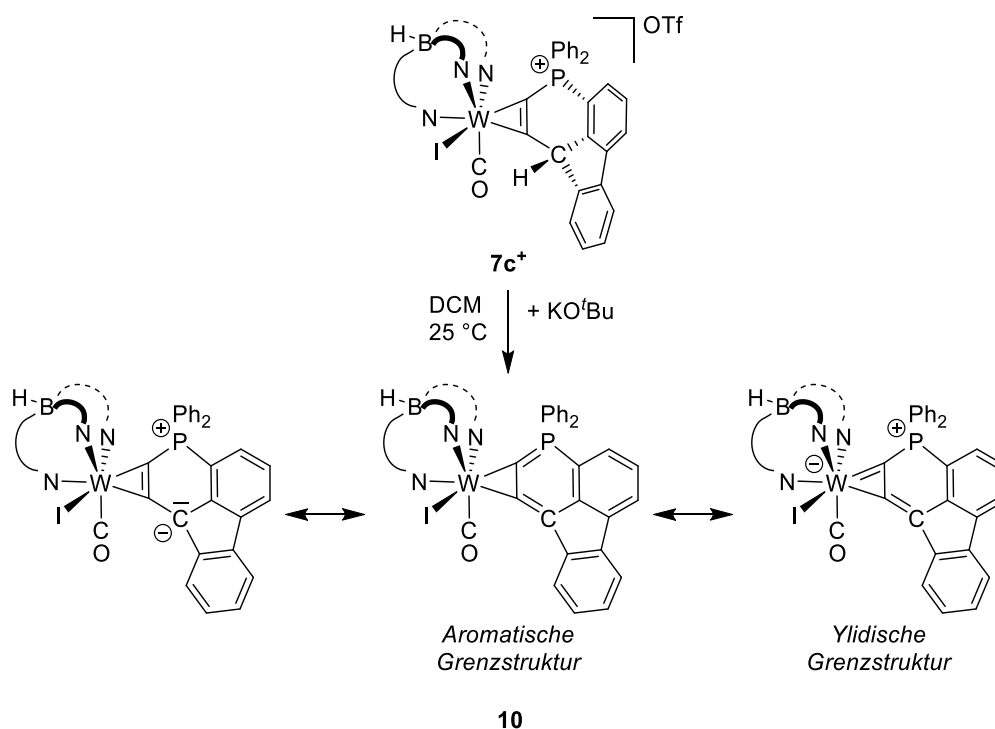
**Abbildung 8** Molekülstruktur von **10** im Kristall.

Die Parameter der Molekülstruktur von **10** zeigen im Vergleich zum Edukt **7c<sup>+</sup>** ein Angleichen der Bindungslängen im C<sub>5</sub>P-Zyklus an die eines Aromaten (**Abbildung 9**). Die Bindungslänge von C16-C23 verkürzt sich von  $1.517(7) \text{ \AA}$  auf  $1.426(15) \text{ \AA}$ ; die Bindung von C16-C2 verkürzt sich ebenfalls von  $1.501(6) \text{ \AA}$  auf  $1.401(13) \text{ \AA}$ . Gleichzeitig verlängert sich die Bindung zwischen C1 und C2 von  $1.341(6) \text{ \AA}$  auf  $1.383(13) \text{ \AA}$ . Überraschenderweise gibt es keine signifikante Änderung in der Bindungslänge zwischen P1 und C1, womit die Bindungslänge mit  $1.743(10) \text{ \AA}$  zwischen einer P-C Einfachbindung ( $1.790 \text{ \AA}$ ) und einer P-C Doppelbindung ( $1.661 \text{ \AA}$ ) liegt.<sup>[106]</sup> Die Bindung zwischen P1-C28 ist mit  $1.772(10) \text{ \AA}$  um  $0.036(4) \text{ \AA}$  kürzer als in **7c<sup>+</sup>**. Bemerkenswert ist außerdem, dass die Bindung zwischen C1 und W1 keine Änderung erfährt. Im Gegensatz dazu reduziert sich durch die Reaktion die Bindungslänge zwischen C2 und W1 um  $0.052(7) \text{ \AA}$ .



**Abbildung 9** Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von **7c<sup>+</sup>** (li.) und **10** (re.). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Iodid- und Tp\*-Ligand ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): **7c<sup>+</sup>**: W1-C1 2.009(4), W1-C2 2.050(4), W1-C3 1.980(4), P1-C1 1.753(4), P1-C28 1.808(4), C23-C28 1.386(7), C16-C23 1.517(7), C2-C16 1.501(6), C1-C2 1.341(6), C2-C16-C17 124.8(4), C2-C16-C23 107.0(3), C23-C16-C17 103.4(4). **10**: W1-C1 1.993(10), W1-C2 2.102(9), W1-C3 1.960(8), C1-P1 1.743(10), P1-C28 1.772(10), C28-C23 1.395(15), C23-C16 1.426(15), C16-C2 1.401(13), C2-C1 1.383(13), C2-C16-C17 135.4(10), C2-C16-C23 116.3(9), C23-C16-C17 108.1(9).

Die Strukturdaten lassen sich am besten mit den Resonanzstrukturen in **Schema 15** darstellen. Die zwitterionische Struktur solcher  $\lambda^5$ -Phosphinine sind auch schon von DIMROTH *et al.* beschrieben worden.<sup>[107,108]</sup>



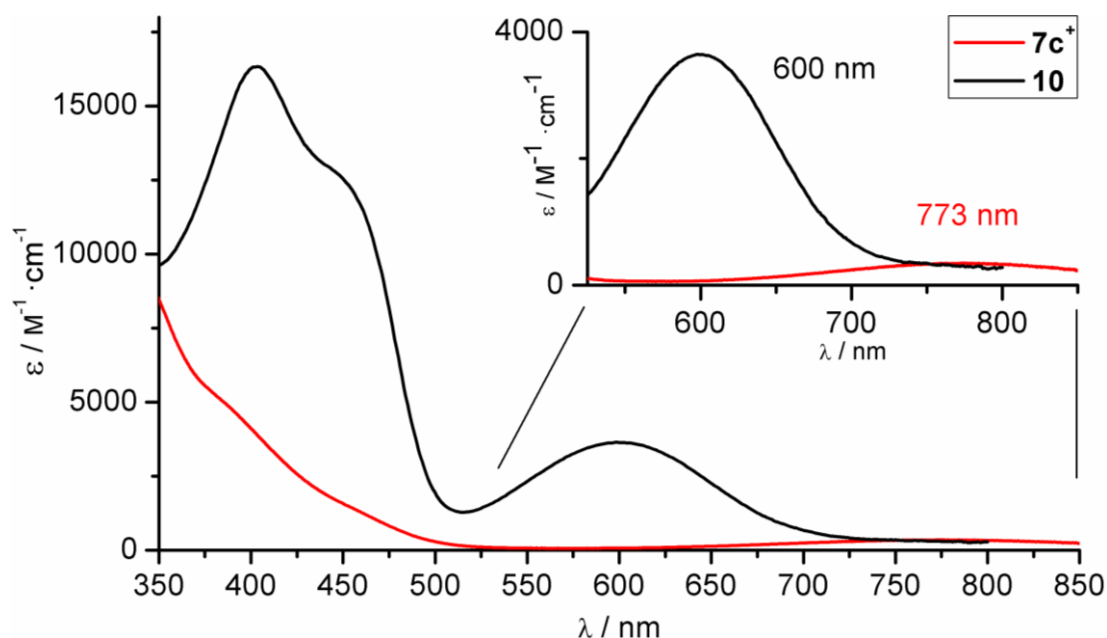
**Schema 15** Die Deprotonierung des Phosphoniumalkynylkomplex (**7c<sup>+</sup>**) führt zu einem *side-on*-koordiniertem  $\eta^2$ - $\lambda^5$ -Phosphinyn **10**.

Dazu passt, dass durch die Deprotonierung die Bande der CO-Valenzschwingung um  $72\text{ cm}^{-1}$  hin zu niedrigeren Energien verschoben wird. Das ist die Folge einer

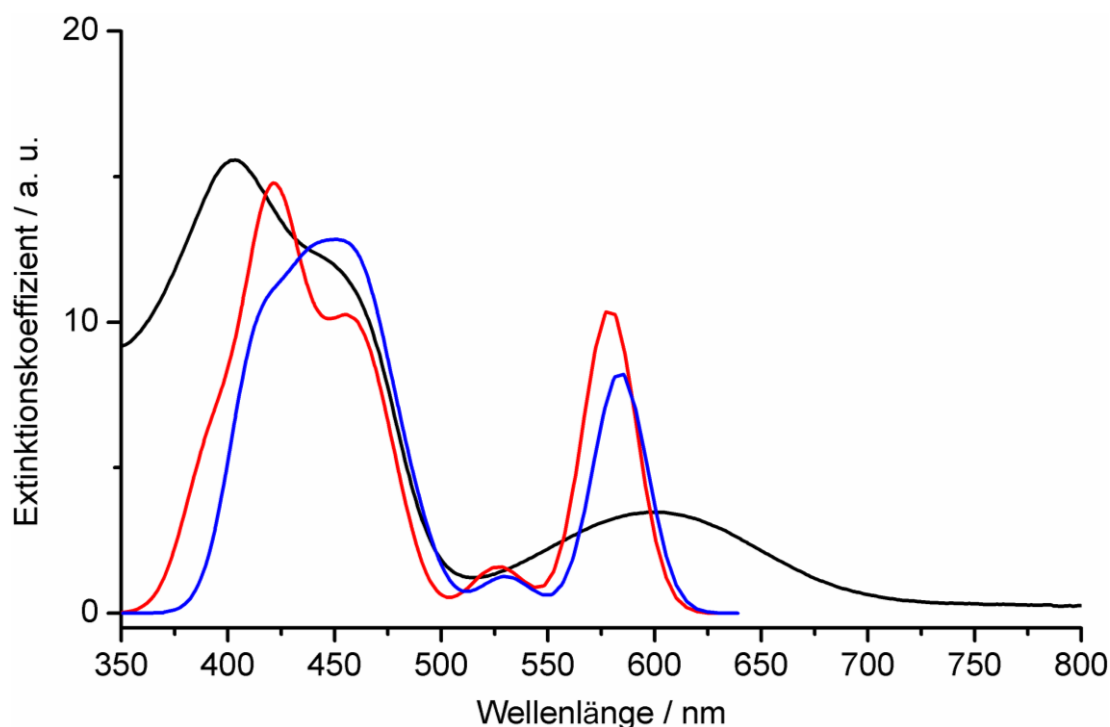
Ladungsverschiebung. Dabei wird die negative Ladung von der ursprünglichen Deprotonierungsposition am C16 auf das Wolfram übertragen.

Die geringe Änderung der Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum  $\Delta\delta = 2.0$  ppm und die deutliche Verschiebung der CO-Bande im IR-Spektrum von  $\Delta\nu_{\text{CO}} = 72$   $\text{cm}^{-1}$  zeigen, dass der Anteil einer aromatischen Grenzstruktur nachrangig ist. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von DIMROTH, SCHLEYER und NYULÁSZI.<sup>[109–112]</sup> Gleichwohl ist Verbindung **10** sehr stabil und kann als Feststoff mehrere Monate ohne Zersetzungserscheinungen an Luft gelagert werden. Alle Versuche eine der Phenylgruppen am Phosphor mit Li,  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  oder 4-(Dimethylamino)-pyridin abzuspalten, waren selbst in siedendem THF nicht erfolgreich.

Neben der Verschiebung im IR-Spektrum ändern sich die optischen Eigenschaften durch die Deprotonierung von **7c**<sup>+</sup> ebenfalls deutlich. Der bei der Reaktion beobachtete Farbumschlag von gelb nach intensiv grün und die Zunahme der Farbintensität durch die Bildung des  $\eta^2$ - $\lambda^5$ -Phosphinins spiegeln sich im UV/vis-Spektrum wider. Das Maximum im vis-Bereich verschiebt sich von 773 nm für **7c**<sup>+</sup> nach 600 nm für **10**. Dabei verzehnfacht sich der molare Extinktionskoeffizient und steigt von 353  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  auf 3650  $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (**Abbildung 10**). Diese pH-abhängige Verschiebung des Absorptionsmaximums in Kombination mit der Löslichkeit in organischen Lösemitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind ausgezeichnete Eigenschaften für einen pH-Indikator in nichtwässrigen Medien. Im UV-Bereich sind zwei deutliche Banden bei 405 nm und 450 nm zu detektieren. Durch TD-DFT-Berechnungen konnte die Natur der Übergänge bestimmt werden (**Abbildung 11**).



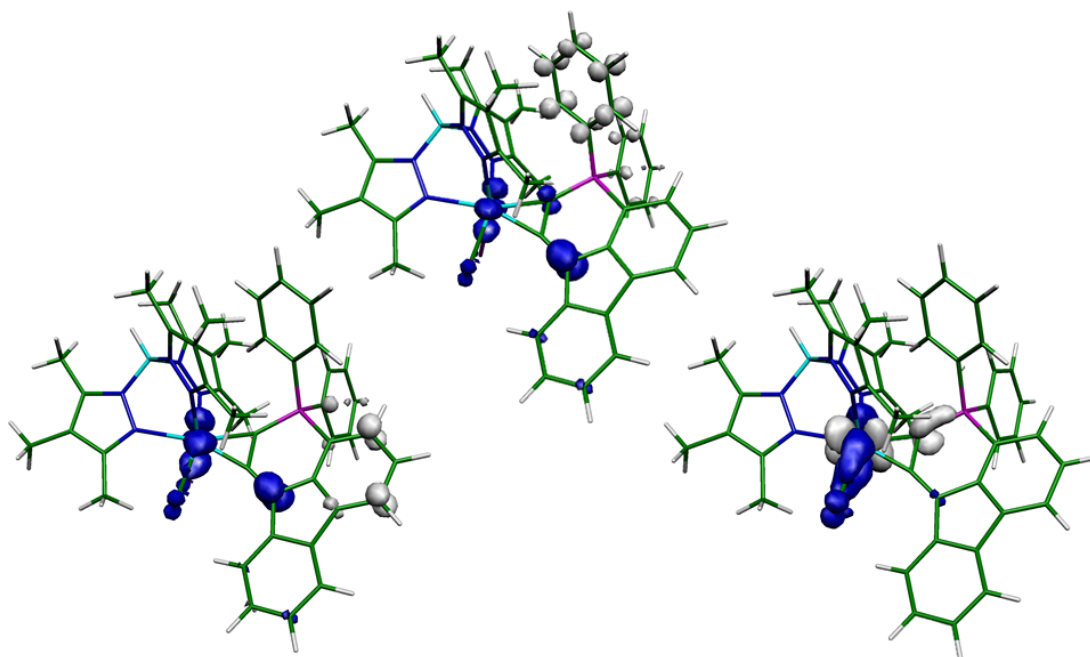
**Abbildung 10** Vergleich der UV/vis-Spektren von **7c**<sup>+</sup> und **10**.



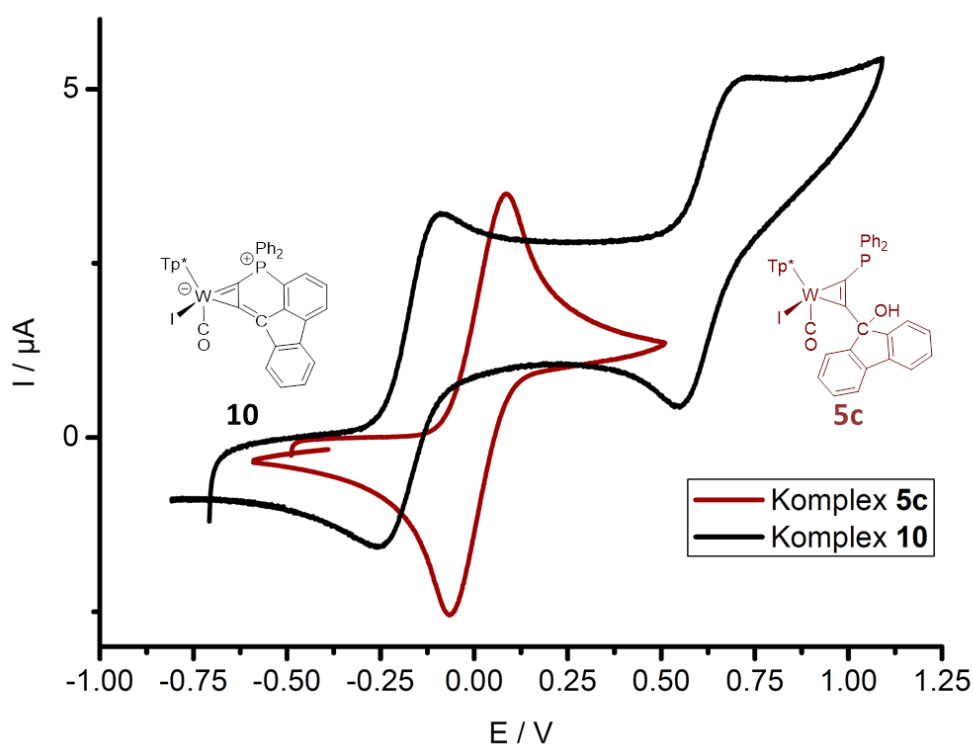
**Abbildung 11** Vergleich zwischen berechneter und experimentell bestimm UV/vis-Spektren von **10**. Schwarz: Experimentelles Spektrum; blau: berechnet mit PBE0; rot: berechnet mit b3lyp. Gaussian Signalform mit 30 nm Signalbreite, Energieunterschied: +31 nm für b3lyp und +16 nm für PBE0.

Die Bande bei 600 nm wird TD-DFT-Rechnungen zufolge hauptsächlich durch einen Übergang mit d-d-Charakter gemischt mit Metall-zu-Ligand-Charakter hervorgerufen (**Abbildung 12**, li.). Den Banden bei 405 nm (Mitte) und 450 nm (rechts) können Übergängen von Ligand zu Ligand gemischt mit Metall zu Ligand zugeordnet werden. Dabei wird Elektronendichte von der negativ polarisierten  $WC_2C$ -Einheit auf die positiv polarisierte Phosphonium-Einheit übertragen.

Verbindung **10** weist ebenfalls ein interessantes Redoxverhalten auf. Im Zyklovoltammogramm ist sowohl ein reversibler Prozess im reduktiven Bereich bei  $E_{1/2} = -0.20$  V als auch einer im oxidativen Bereich bei  $E_{1/2} = +0.67$  V zu beobachten (**Abbildung 13**, **Abbildung A2**). Alle bisher im Arbeitskreis SEIDEL untersuchten  $\alpha$ -P- und  $\alpha$ -P,P-substituierten Alkinkomplexe weisen nur einen reversiblen Redoxprozess auf.<sup>[64,65,67]</sup> So zeigt beispielsweise das Edukt **5c** im CV eine am Wolfram zentrierte Oxidation ( $W^{II}$  zu  $W^{III}$ ) bei  $E_{1/2} = +0.01$  V, wie durch spektroelektrochemische Analysen bestätigt werden konnte. Das im Vergleich zu **5c** deutlich niedrigere Oxidationspotenzial von **10** für den ersten Redox-Prozess stimmt mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen überein. Hier wurde für **10** eine CO-Bande bei  $1903\text{ cm}^{-1}$  gefunden, welche im Vergleich zu der CO-Bande für **5c** bei  $1912\text{ cm}^{-1}$  bei geringeren Energien ist.



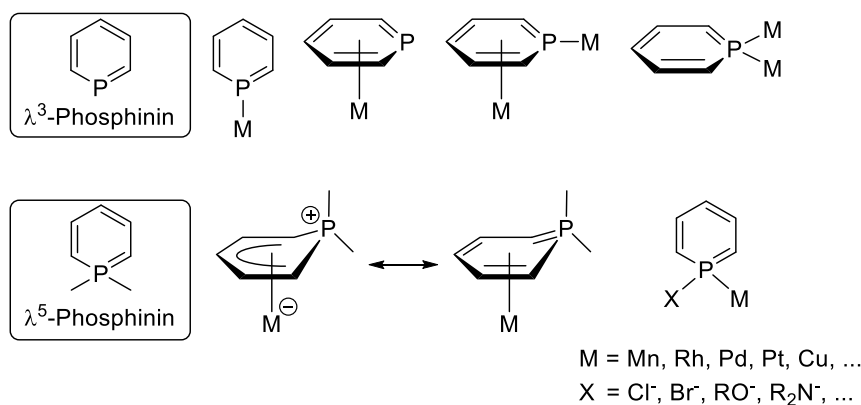
**Abbildung 12** Differenzelektronendichte der TD-DFT Rechnungen für die drei relevantesten Übergänge im UV/vis-Spektrum von **10** mit Übergängen bei 600 nm (li.), 405 nm (Mitte) und 450 nm (re.). (Blau: abnehmende Elektronendichte, Weiß: zunehmende Elektronendichte).



**Abbildung 13** Zyklovoltammogramm von **10** (schwarz) mit zwei reversiblen Redoxprozessen bei  $E_{1/2} = -0.20$  V und  $E_{1/2} = +0.67$  V und von **5c** (braun) mit einem Redoxprozesse bei  $E_{1/2} = +0.01$  V. (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 20 °C gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , Messungen bei unterschiedlichen Scanraten siehe **Abbildung A2**).

## Einordnung in die Literatur

Diese Verbindungsklasse der Phosphinine ist in der Literatur bisher wenig beschrieben. Erst im Jahre 1966 wurde mit der veröffentlichten Synthese des ersten Derivates des Phosphabenzols durch MÄRKLE der Grundstein für diese Klasse an Liganden gelegt.<sup>[113]</sup> ASHE gelang es dann im Jahre 1971 die Mutterverbindung, das unsubstituierte Phosphabenzol, zu synthetisieren.<sup>[114]</sup> Später etablierten sich die Namen Phosphinine oder Phosphorine für diese Verbindungsklasse, wobei der erstgenannte in der Literatur häufiger anzutreffen ist. Die planare Verbindung kann klassischerweise sowohl als  $\eta^1$ -Ligand über den Phosphor koordinieren, als auch im  $\eta^6$ -Modus an Metalle binden. Gleichwohl können auch mehrere Metalle an einem Liganden koordiniert werden (**Schema 16**, oben).



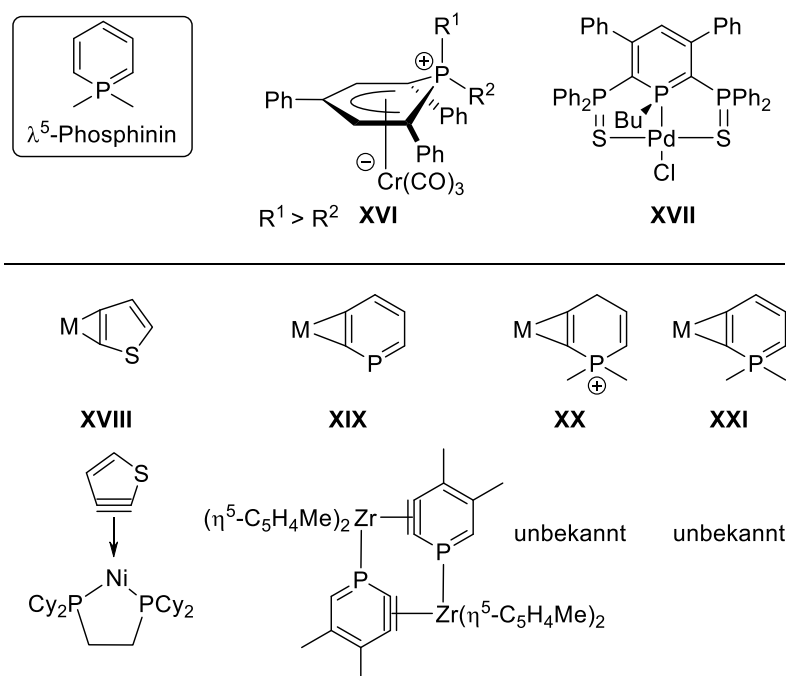
**Schema 16** Mögliche Koordinationsmodi von  $\lambda^3$ - und  $\lambda^5$ -Phosphininen.

Das Potenzial dieser Verbindungsklasse blieb nicht lange ungenutzt und fand Eingang in die organische Chemie<sup>[107,115,116]</sup>, die Koordinationschemie<sup>[115,117]</sup> und die Katalyse<sup>[118]</sup>. Dabei wurden die metallorganischen Möglichkeiten dieser cyclischen  $\lambda^3$ -Phosphinine nur im geringen Maße auf  $\lambda^5$ -Phosphinine ausgeweitet. Auch diese können als  $6\pi$ -Elektronendonoren in Metallkomplexen eingesetzt werden, wobei es zu einer Abwinklung des 6-Ringes kommen kann (**Schema 16**, unten). Durch die zusätzlichen Substituenten am Phosphor führen diese Verbindungen zu der Frage, ob „ $\lambda^5$ -Phosphorine cyclische Phosphonium-ylide oder  $6\pi$ -delokalisierte „aromatische“ Verbindungen“ sind.<sup>[109,110]</sup> Frühere Untersuchungen von DIMROTH *et al.* ergaben, dass diese Frage für jedes Derivat separat diskutiert werden muss.<sup>[111,112,116,119–123]</sup>

In Metallkomplexen weisen diese Liganden interessante, zwitterionische Eigenschaften auf. Wie in dem in **Schema 17** gezeigten Beispiel **XVI** fungiert ein neutrales  $\lambda^5$ -Phosphinin-Derivat als  $6\pi$ -Elektronendonator, gleichwohl ist der Ligand nur im  $\eta^5$ -Modus koordiniert.<sup>[120]</sup> Dadurch ist eine positive Formalladung am Phosphor und eine negative am Metall lokalisiert.<sup>[119–122]</sup> Ein alternatives Bindungsmotiv untersuchte die Gruppe um LE

FLOCH, die mit Verbindung **XVII** erstmals einen Pincer-Ligand auf Basis eines Phosphinins entwickelten.<sup>[124]</sup>

Das Gerüst des Pincer-Liganden erlaubt die Addition einer MX-Bindung ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}; X = \text{Cl}, \text{Br}^-$ ) an ein  $\lambda^3$ -Phosphinin.<sup>[125,126]</sup> Im Ergebnis wird eine  $\lambda^5$ -Phosphinin erhalten, wobei eine der beiden neu gebildeten Bindungen die koordinative Bindung zum Metall darstellt. Alternative Syntheserouten führen über Substitutionsreaktionen in entsprechenden  $\lambda^5$ -Phosphininen<sup>[125]</sup> oder über anionische  $\lambda^4$ -Phosphinine als Zwischenstufe. So konnten durch die Koordination verschiedenster Derivate des Pincer-Liganden an Metallen der Gruppen 7 bis 11<sup>[127]</sup> eine Reihe von teilweise katalytisch aktiven Komplexen erhalten werden. Des Weiteren gelang auch die Koordination an ausgewählten Lanthanoiden<sup>[128]</sup> und Actinoiden.<sup>[129]</sup>

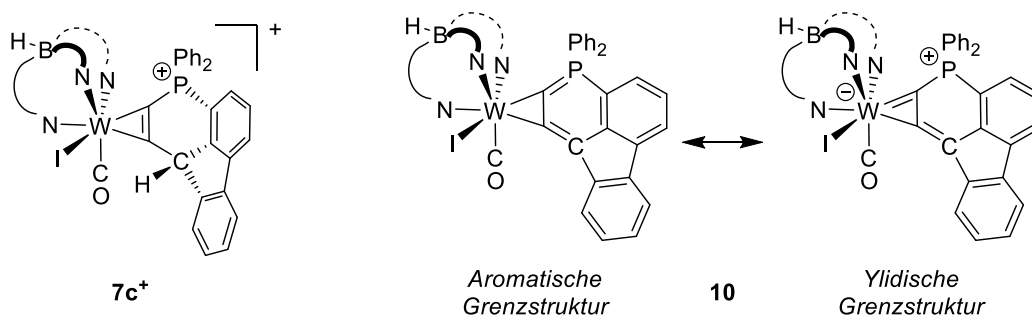


**Schema 17** Beispiele von  $\lambda^5$ -Phosphininkomplexen von DIMROTH *et al.* (**XVI**)<sup>[120]</sup> und LE FLOCH *et al.* (**XVII**)<sup>[124]</sup> (oben). Komplexe mit *side-on*-gebundenen heterozyklischen Didehydroarenen (unten). Es sind bisher jeweils nur ein Beispiel mit einem Thioaren<sup>[130]</sup> (**XVIII**) und einem  $\lambda^3$ -Phosphinin<sup>[131,132]</sup> (**XIX**) bekannt.

Von Metallen der Gruppe 4 ist seit langer Zeit bekannt, dass sie in der Lage 1,2-Didehydroarene durch *side-on* Koordination zu stabilisieren. Diese Liganden werden auch Aryne genannt, da sie eine formale Dreifachbindung aufweisen. Ein bekanntes Beispiel ist 1,2-Didehydrobenzol welches als Benzyn bezeichnet wird.<sup>[133]</sup> Mit Heteroaromaten sind bisher nur zwei Beispiele bekannt, bei denen dies realisiert werden konnte. MIURA *et al.* gelang es 2,3-Didehydrothiophen an einem Nickelzentrum zu stabilisieren und vollständig zu charakterisieren (**XVIII**).<sup>[130]</sup> Der Arbeitsgruppe um LE FLOCH gelang die Synthese eines  $\eta^2$ -Phosphabenzol-Zirconocen Dimers (**XIX**).<sup>[131,132]</sup> Die Verbindung erwies sich als ausreichend stabil genug, um dessen Reaktivitäten

umfangreich zu untersuchen.<sup>[134]</sup> Komplexe mit *side-on*-gebundenen Phosphoniumalkin nach dem Strukturmotiv **XX** oder 1,2-Didehydro- $\lambda^5$ -Phosphininen (**XXI**) sind bisher nicht veröffentlicht worden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich aus dem Phosphoniumalkinkomplex **7c<sup>+</sup>**, durch Deprotonierung in den ersten veröffentlichten Komplex mit einem *side-on*-koordinierten 1,2-Didehydro- $\lambda^5$ -Phosphininen (**10**) überführen lässt. Dieser ist einer der seltenen Beispiele für Heteroaryne-Komplexe. Die analytischen Daten für den  $\eta^2$ - $\lambda^5$ -Phosphinyn-Komplex (**10**) zeigen deutlich, dass es um ein ylidisches  $\lambda^5$ -Phosphinin und weniger um einen Heterozyklus im Sinne eines HÜCKEL-Aromaten handelt (**Schema 18**).<sup>[109–112]</sup>



**Schema 18** Phosphoniumalkinkomplex **7c<sup>+</sup>** und 1,2-Didehydro- $\lambda^5$ -Phosphininen **10**, welcher sich auch als  $\eta^2$ - $\lambda^5$ -Phosphinyn-Komplex bezeichnen lässt.

### 3.4. SPEKTROSKOPISCHE UND CHEMOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN

Da die Umsetzung der Propargylkomplexe **5a-c** mit starken Säuren nicht zu isolierbaren metallstabilisierten, FLP-ähnlichen Carbeniumionen führte, wurde der Reaktionsverlauf weiter untersucht. Versuche, ein potentiell FLP-ähnliches Intermediat bei Reaktionen von **5b** mit Säuren (HOTf oder  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mittels klassischer Substrate der FLP-Chemie ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Acetylen) abzufangen, führten immer zum Produkt der intramolekularen Reaktion **7b<sup>+</sup>**. Um ein tieferes Verständnis des Reaktionsverlaufes zu erhalten und potenzielle Intermediate zu identifizieren, wurden die Umsetzungen von **5b** zu **7b<sup>+</sup>** und **5c** zu **7c<sup>+</sup>** mittels unterschiedlichster Spektroskopien verfolgt und unter Einsatz von modernen chemometrischen Methoden analysiert. Dies sollte nicht nur die unterschiedliche Reaktivität von **5b** und **5c** klären, sondern auch Hinweise auf die Existenz FLP-ähnlicher Intermediate und deren Lebensdauer liefern.

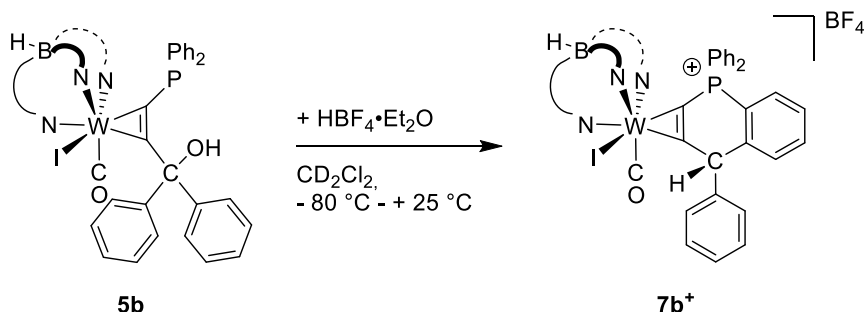
#### 3.4.1. Reaktionsverfolgung mittels NMR-Spektroskopie

##### Verfolgung der Reaktion von **5b** zu **7b<sup>+</sup>**

Um die Reaktion von **5b** mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**Abbildung 14**) mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen wurde eine konzentrierte Lösung von **5b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (10 mg in 0.65 mL) unter

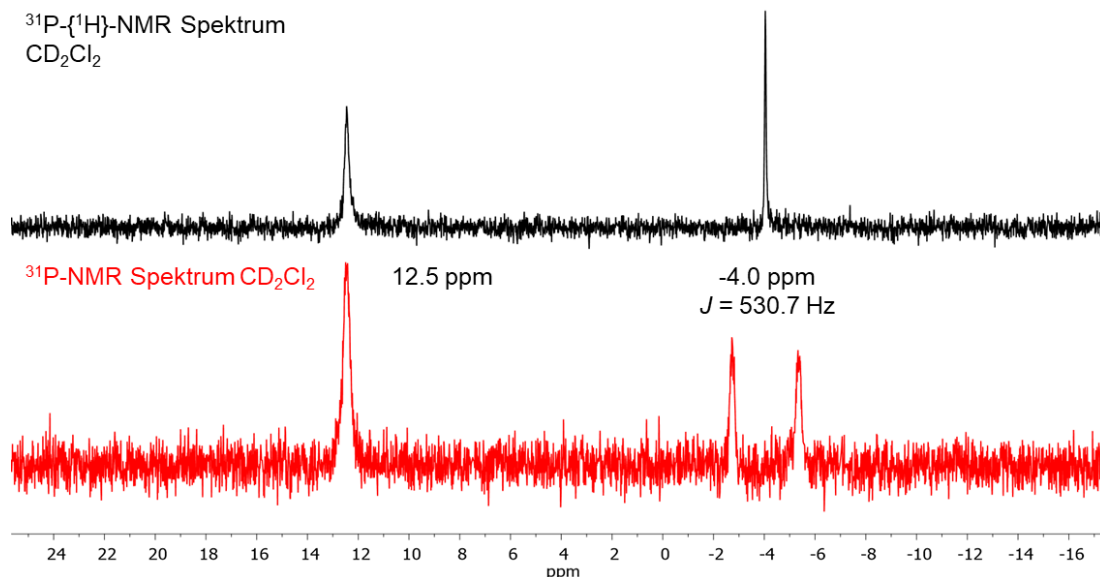


Ar-Schutzgasatmosphäre in einem J.-Young-NMR-Röhrchen vorgelegt und bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $0.05\text{ mL}$ ,  $0.2\text{ mmol/mL}$ ) versetzt. Bei der Zugabe der Säure färbte sich der obere Teil der grünen Lösung rot. Die Probe wurde zügig in das auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte NMR-Spektrometer gegeben.



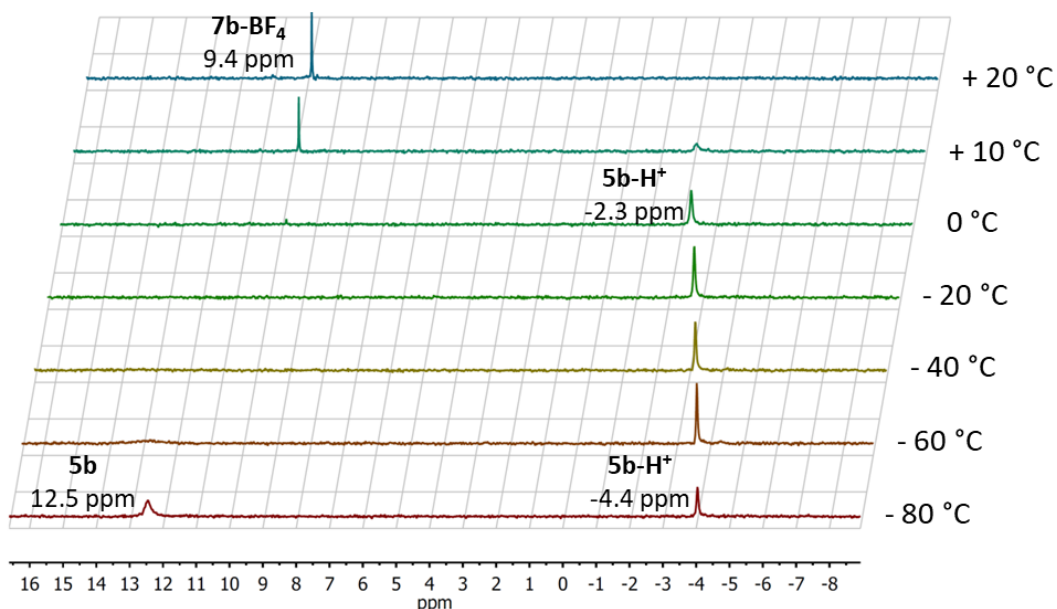
**Abbildung 14** Reaktionsverfolgung von **5b** zu **7b<sup>+</sup>** im NMR-Spektrometer unter Variation der Temperatur von  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Es wurden neben  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (16 Scans/Messung) auch gekoppelte  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und entkoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen (jeweils 128 Scans/Messung). Für aussagekräftige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist die Löslichkeit des Eduktes zu gering. Wie in **Abbildung 15** gezeigt sind bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bereits 2 Signale zu erkennen. Die Resonanz bei  $12.5\text{ ppm}$  kann dem Edukt **5b** zugeordnet werden. Über die Natur der Spezies mit einer chemischen Verschiebung von  $-4.0$  gibt das  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Aufschluss. Das zum Dublett aufgespaltene Signal mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PH}} = 530\text{ Hz}$  zeigt eine am Phosphor protonierte Spezies an. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ebenfalls ein Dublett mit  $^1J_{\text{HP}} = 530\text{ Hz}$  bei  $8.81\text{ ppm}$  zu finden. Offensichtlich ist auch in diesem Fall die Phosphanylgruppe basischer als die Hydroxylgruppe (vgl. **Schema 11**, S. 15). Obwohl dieser Reaktionsschritt auch bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  sehr schnell ist, gelang es ein Spektrum mit beiden Spezies zu erhalten, da die Durchmischung der Probe durch Konvektion ausreichend langsam verlief. Die weiteren Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums sind verbreitert und überlagert, weshalb dieses nur schwer auszuwerten ist. Die Verschiebung der Phosphorresonanz ins Hochfeld trotz Protonierung verweist auf die Bedeutung paramagnetischer und anisotroper Verschiebungsanteile.



**Abbildung 15**  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (unten) von **5b** nach Zugabe von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  bei  $-80^\circ\text{C}$ . Die Verschiebung des Edukts **5b** liegt bei 12.5 ppm, das Dublett von  $\text{H-5c}^+$  ist bei -4.0 ppm ( $J = 530 \text{ Hz}$ ) zu finden

Bei der weiteren schrittweisen Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur konnte eine temperaturabhängige Verschiebung der am Phosphor protonierten Spezies  $\text{H-5c}^+$  von -4.0 ppm auf -2.3 ppm beobachtet werden (**Abbildung 16**). Ab einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  wurde die Entstehung eines weiteren Signals bei 9.4 ppm detektiert, welches dem Produkt **7b**- $\text{BF}_4$  zugeordnet werden konnte. Die Spektren zeigen keinen Hinweis auf die möglicherweise kurzlebigen Intermediate.

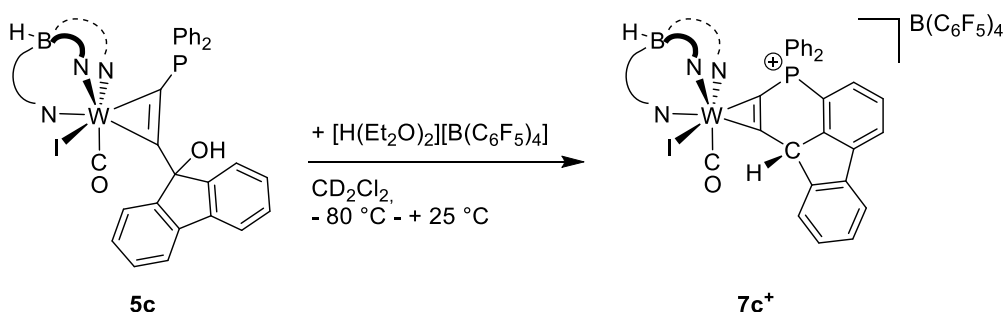


**Abbildung 16** Reaktionsverfolgung der Umsetzung von **5b** mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und schrittweisen Erwärmung mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie.

### Verfolgung der Reaktion von 5c zu 7c<sup>+</sup>

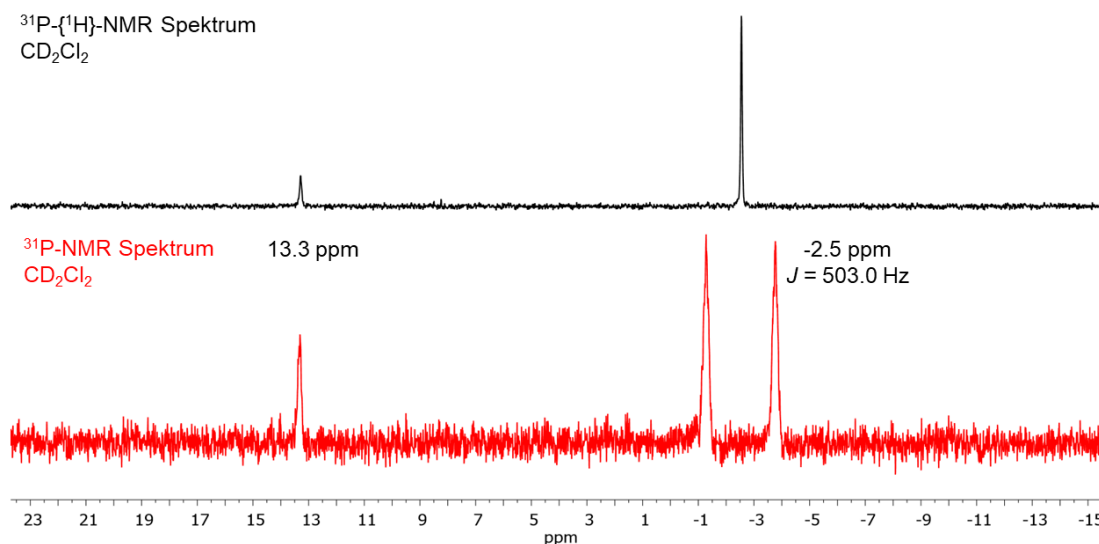
Wie die Molekülstruktur von 7c<sup>+</sup> im Vergleich zu 7b<sup>+</sup> verdeutlicht, ist die Bildung des Produktes 7c<sup>+</sup> sterisch gehemmt (siehe **Kapitel 3.2:** S. 18). Dies ist auf den deutlich starreren Fluorenyl-Rest in 5c/7c<sup>+</sup> zurückzuführen.

In Analogie zur Reaktionsverfolgung von 5b wurde eine Lösung von 5c in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mg in 0.5 mL) unter Ar-Schutzgasatmosphäre in einem J.-Young-NMR-Röhrchen vorgelegt und bei -80 °C mit einer Lösung von JUTZI-Säure (8 mg [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in 0.2 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) versetzt (**Schema 19**). Bei der Zugabe der Säure nahm der obere Teil der grünen Lösung eine rote Farbe an. Die Probe wurde zügig in das auf -80 °C vorgekühlte NMR-Spektrometer gegeben. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich schon über der Hälfte der grünen Lösung durch Konvektion rot gefärbt.



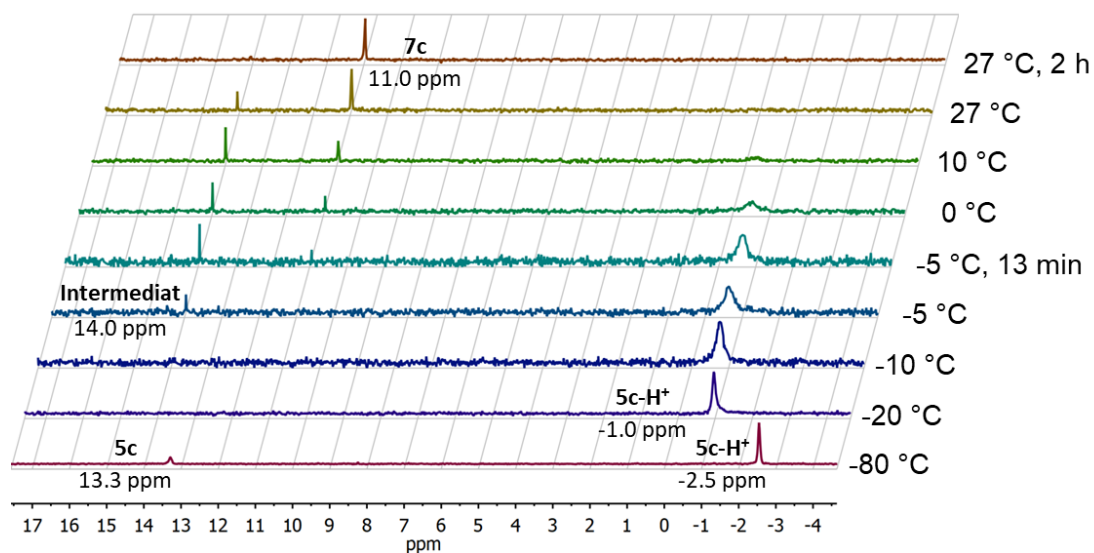
**Schema 19** Reaktionsverfolgung von 5c zu 7c-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) im NMR-Spektrometer unter Variation der Temperatur von -80 °C bis +25 °C.

Für die Reaktionsverfolgung wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (16 Scans/Messung) aufgenommen. Zusätzlich sind entkoppelte <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, sowie gekoppelte <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-NMR-Spektren mit jeweils 128 Scans gemessen worden. Die geringe Löslichkeit in allen in Frage kommenden deuterierten Lösemitteln verhinderte, dass aussagekräftige <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erhalten werden konnten. Bereits auf dem ersten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist neben dem Edukt bei 13.3 ppm ein erstes Intermediat bei -2.5 ppm zu finden (**Abbildung 17**). Im gekoppelten <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum spaltet das Singulett in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 503 Hz auf und zeigt damit die Protonierung des Phosphors an. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist ebenfalls ein Dublett mit <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 503 Hz bei 6.8 ppm zu finden.



**Abbildung 17**  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (unten) von **5c** nach Zugabe von  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  bei  $-80^\circ\text{C}$ . Die Verschiebung des Edukts **5c** liegt bei 13.3 ppm, das Dublett von **H-5c<sup>+</sup>** ist bei -2.5 ppm ( $J = 503 \text{ Hz}$ ) zu finden

Bei der weiteren schrittweisen Erwärmung ist eine temperaturabhängige Verschiebung der Resonanz von **H-5c<sup>+</sup>** nach -1.0 ppm zu beobachten (**Abbildung 18**). Ab  $-5^\circ\text{C}$  bildet sich ein weiteres Intermediat bei 14.0 ppm. Außerdem entsteht in sehr geringen Konzentrationen ein Nebenprodukt bei -6.0 ppm. In einer weiteren Messung konnte gezeigt werden, dass die Bildung begünstigt wird, wenn ab einer Temperatur von  $-5^\circ\text{C}$  sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird.



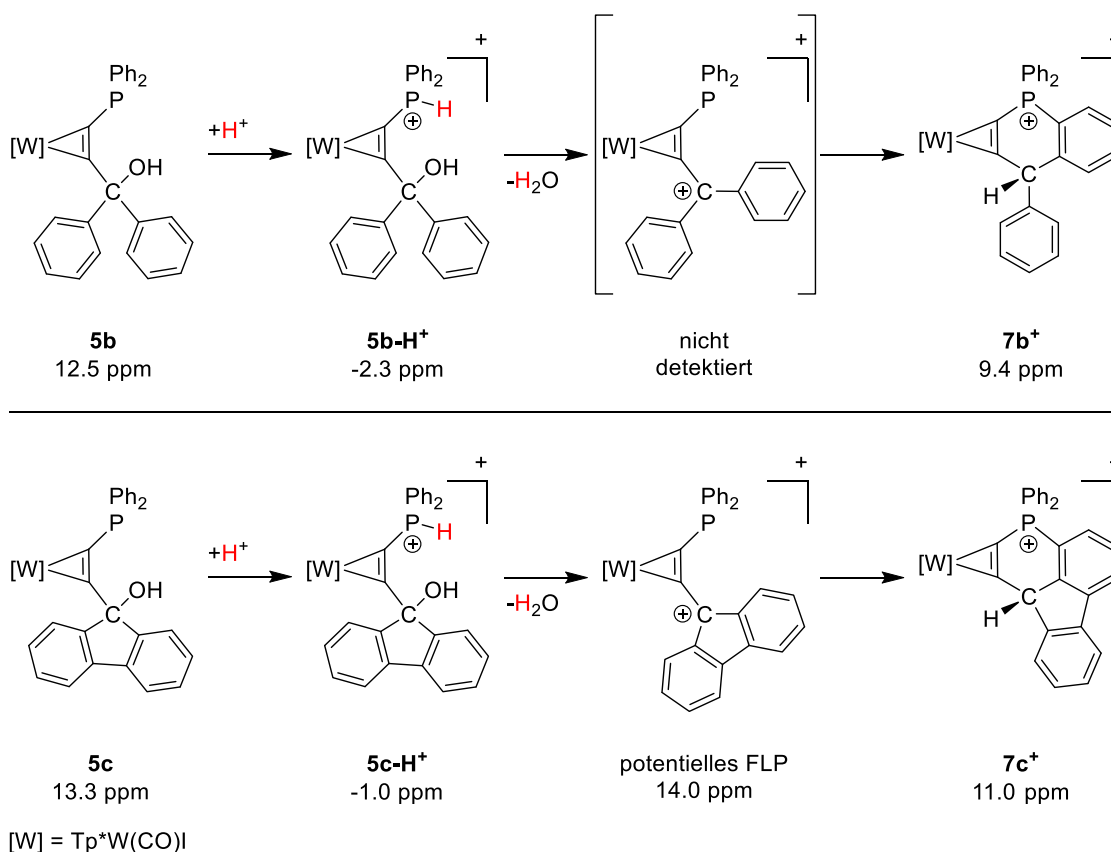
**Abbildung 18** Reaktionsverfolgung der Umsetzung von **5c** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  schrittweisen Erwärmung mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Das Signal eines Nebenproduktes bei -6.0 ppm ist ausgeblendet.

Alle folgenden Untersuchungen wurde daher bei Raumtemperatur durchgeführt wodurch die Entstehung des Nebenproduktes verhindert werden konnte. Neben der Verschiebung

des Produktes **7c<sup>+</sup>** bei 11.0 ppm ist im Vergleich zu der Reaktion von **5b** mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  zu **7b<sup>+</sup>** ein Intermediat bei 14.0 ppm zu finden.

### Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Untersuchung

Zusammenfassend zeigt sich, dass durch geeignete Reste am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Alkins die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst werden kann. So ist der Reaktion von **5c** zu **7c<sup>+</sup>** bei 27 °C erst nach 2 h abgeschlossen, während die Reaktion von **5b** zu **7b<sup>+</sup>** schon beim Erwärmen auf 10 °C fast vollständig beendet war. Die Verschiebungen der beobachteten Spezies sind bei beiden Reaktionsverläufen sehr ähnlich. In beiden Fällen wird in einem ersten Schritt das im Vergleich zur Hydroxylgruppe basischere Phosphan protoniert. Anschließend ist lediglich bei der Umsetzung von **5c** eine Spezies bei 14.0 ppm zu beobachten (**Abbildung 19**). Die Natur dieser Spezies soll im Folgenden auf ihre möglichen FLP-ähnlichen Eigenschaften untersucht werden.



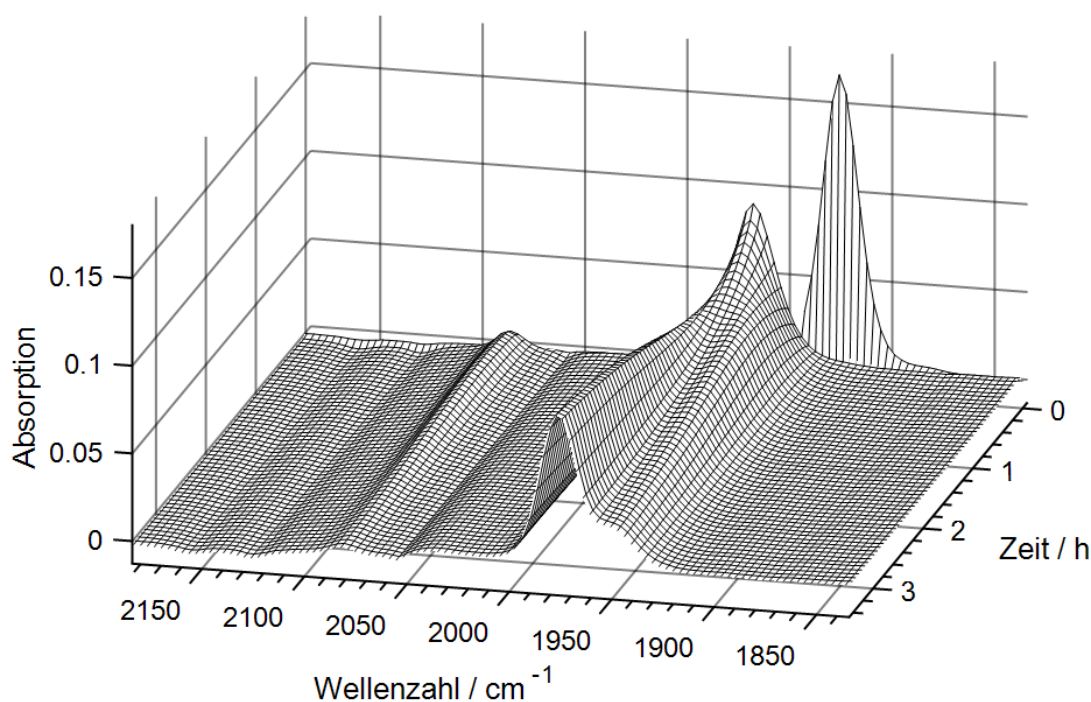
**Abbildung 19** Reaktionsabfolge von **5b** mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und **5c** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , wie sie sich nach der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung darstellt.

Obwohl neben den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen wurden, konnten letztere aufgrund ihrer Komplexität nur schwer ausgewertet werden. Außerdem sind die Signale teilweise verbreitert, was auf die Anwesenheit paramagnetischer Spezies hindeutet.

### 3.4.2. Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie

Um weitere Informationen über das Intermediate der Reaktionen **5c** zu **7c<sup>+</sup>** zu erlangen, wurde eine Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie durchgeführt. Als IR-Sonde bietet sich dabei die sensitive CO-Valenzschwingung an, um Erkenntnisse über die elektronische Situation am Wolframzentrum zu erhalten. Folglich wurde bei der Untersuchung auf den Frequenzbereich von  $1800\text{ cm}^{-1}$  bis  $2200\text{ cm}^{-1}$  fokussiert.

Für die Durchführung wurde in einem auf  $20\text{ °C}$  temperierten Reaktionsgefäß unter Schutzgasbedingungen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (17 mL) vorgelegt und kontinuierlich durch die Messzelle des IR-Spektrometers gepumpt. Nach erfolgter Temperierung wurde eine konzentrierte Lösung des Eduktkomplexes zugegeben und die Messung gestartet. Ein Spektrum wurde alle 30 s erhalten und bestand aus acht *scans*. Die Zugabe einer konzentrierten Lösung von JUTZI-Säure in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.5 mL) erfolgte tropfenweise über 3 min bis das Eduktsignal verschwunden war. Nach einer Basislinienkorrektur mittels des FAC-PACK<sup>[135]</sup> Programmpakets wurde die in **Abbildung 20** gezeigte Spektrenfolge erhalten.



**Abbildung 20** Spektrenfolge aus der Reaktion von **5c** mit JUTZI-Säure zu **7c<sup>+</sup>** nach der Basislinienkorrektur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jedes 7. Spektrum bei geringerer Auflösung gezeigt.

Aufgrund der Überlagerung einzelner Banden ist eine direkte Auswertung der erhaltenen Daten nicht möglich, was bei dieser Untersuchung insbesondere den Bereich zwischen  $1940\text{ cm}^{-1}$  und  $1980\text{ cm}^{-1}$  betrifft. Um solche multikomponenten Spektren zu analysieren, stehen unterschiedliche chemometrische Verfahren zur Verfügung. Erstes Ziel dieser Verfahren ist dabei die Isolierung der Reinkomponentenspektren, was schließlich die Extraktion der Konzentrations-Zeit-Profile aus den Messdaten erlaubt. In Kooperation mit

dem Arbeitskreis NEYMEYR wurde eine Reinkomponentenzerlegung (*Multivariate Curve Resolution*, MCR) durchgeführt.<sup>[136]</sup>

Für diesen voraussetzungsfreien Ansatz wird die Spektrenfolge hierzu in einer komponentenweisen, nichtnegativen Matrix  $D \in \mathbb{R}^{m \times n}$  abgespeichert, wobei jede Zeile genau einem Spektrum zugeordnet wird. Die Anzahl der Spektren entspricht  $m$  und die Anzahl der gemessenen Wellenzahlen je Spektrum ist  $n$ . Durch geeignete Faktorisierung von  $D$  in zwei nichtnegative Matrizen  $C \in \mathbb{R}^{m \times s}$  und  $S \in \mathbb{R}^{n \times s}$  lassen sich Informationen über Konzentrationsverläufe (Spalten von  $C$ ) und die Reinkomponentenspektren (Spalten von  $S$ ) der  $s$  Komponenten extrahieren. Diese Matrizen müssen die Gleichung **(1)** erfüllen.

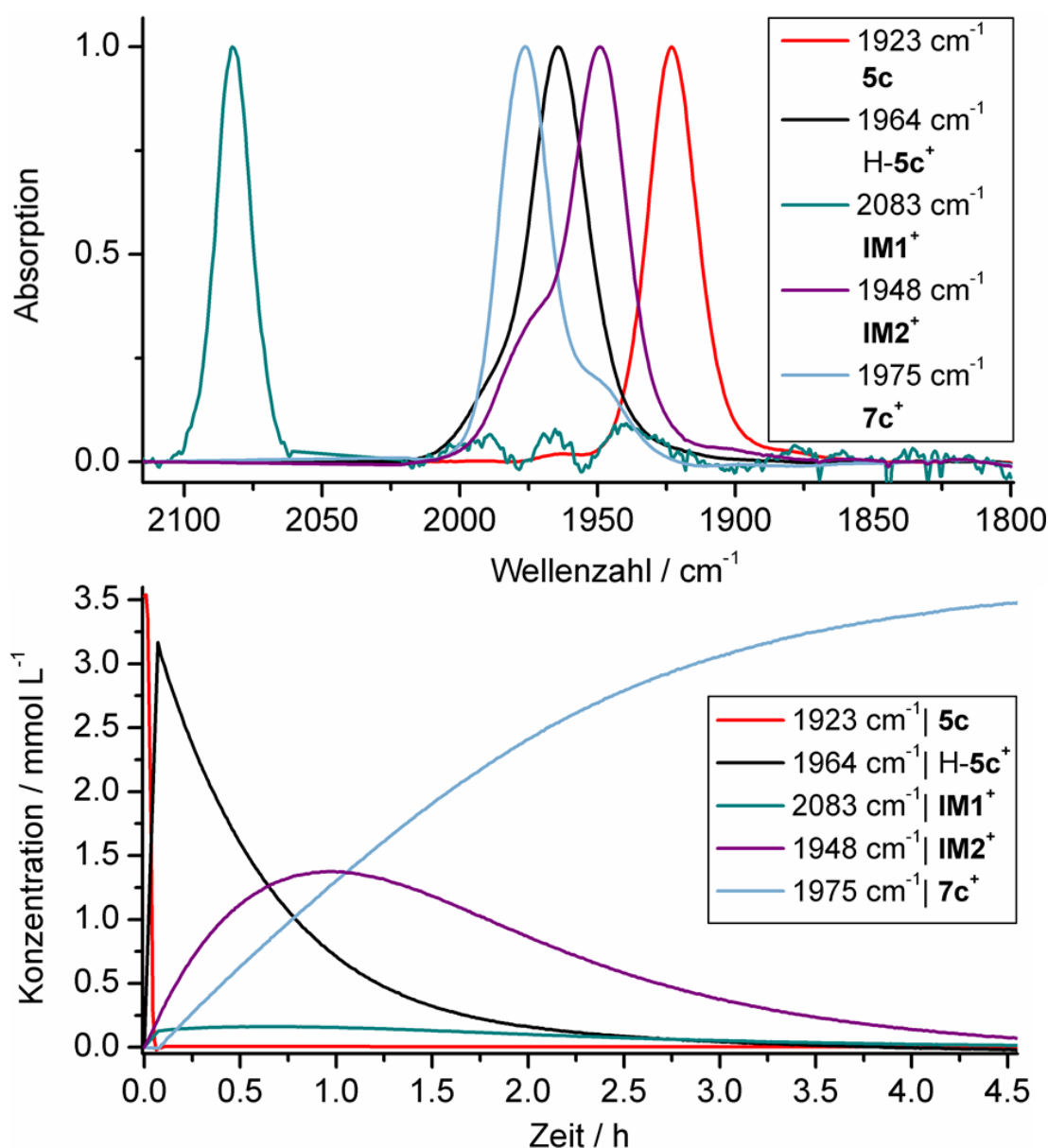
$$D = CS^T \quad (1)$$

Schließlich sollte sich durch Superposition der  $s$  Reinkomponentenspektren die gemessene Gesamtabsorption  $D$  ergeben. Dies ist nur möglich, wenn das BOUGUER-LAMBERT-BEER'SCHE Gesetz **(2)** gilt, also die Verdünnung hinreichend gering ist.

$$E_{(\lambda)} = \varepsilon_{(\lambda)} \cdot c \cdot d \quad (2)$$

Da Gleichung **(1)** nicht eindeutig lösbar ist, können weitere Nebenbedingungen verwendet werden, um eine Einschränkung der Lösungsmenge zu erzielen. Im Idealfall lässt sich so eine aus chemischer Sicht konsistente Reinkomponentenzerlegung bestimmen. Dazu wurden im Arbeitskreis NEYMEYR verschiedene MATLAB Routinen entwickelt. Bei der Analyse der oben gezeigten Daten kam nach der Basislinienkorrektur *Peak Group Analysis* (PGA)<sup>[137]</sup> aus dem FAC-PACK<sup>[135]</sup> Programmpaket zum Einsatz. Mittels PGA ist es möglich schrittweise einzelne Komponenten aus  $D$  zu extrahieren. Hierbei werden zwei Nebenbedingungen eingesetzt deren Gewichtung manuell zu bestimmen ist. Zum einen sollen möglichst schmale *peaks* erhalten werden und zum anderen sollen diese eine hohe Glattheit aufweisen. Außerdem wird bei der Auswahl der Lösung von einer möglichst geringen Anzahl und großen Unterschiedlichkeit der Komponenten ausgegangen. Diese Nebenbedingungen gelten für Spektren, wie sie in chemischen Systemen zu erwarten sind.

Um den Datensatz  $D$  optimal aufbereiten zu können, wurden die ersten 3 min separat ausgewertet, da hier der limitierende Faktor das Zutropfen der Säure war und das Edukt in diesem Zeitraum vollständig abreagierte. Die Eduktbande bei  $1932 \text{ cm}^{-1}$  und das dazugehörige Konzentrations-Zeit-Profil konnten so zweifelsfrei mittels PGA (*Peak Group Analysis*) aus  $D$  erhalten werden. Aus den verbleibenden Daten wurden vier weitere Banden extrahiert (**Abbildung 21**). Damit wurde eine Spezies mehr als in der NMR-spektroskopischen Untersuchung beobachtet.



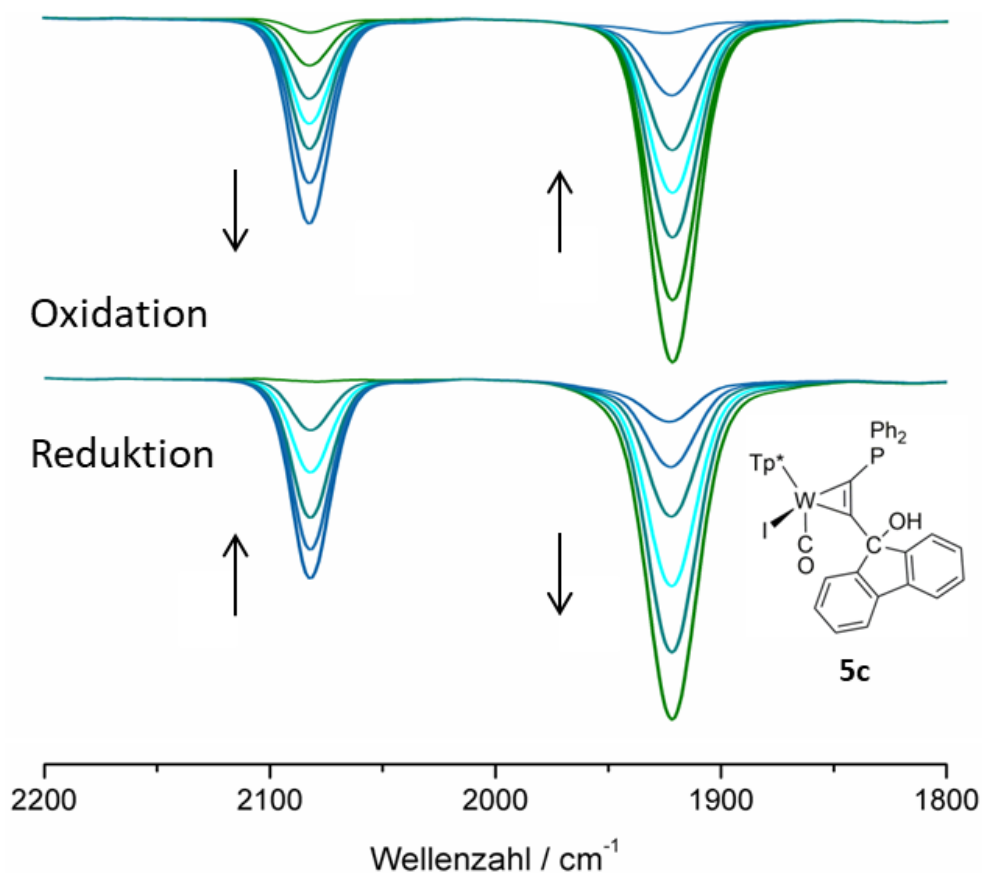
**Abbildung 21** Normierte Reinkomponentenspektren (oben) und Konzentrations-Zeit-Profile (unten) aus der Reaktion **5c** zu **7c<sup>+</sup>** durch die Auswertung mit PGA.

Durch die Überlagerung der Banden bei 1948  $\text{cm}^{-1}$ , 1964  $\text{cm}^{-1}$  und 1975  $\text{cm}^{-1}$  können diese nicht schulterfrei voneinander getrennt werden. Die genaue Lage der Banden ist davon aber nicht betroffen. Neben dem Edukt kann die Bande bei 1975  $\text{cm}^{-1}$  dem Produkt zugeordnet werden. Durch die protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren lässt sich die Identität der der Spezies mit einer Verschiebung bei 1964  $\text{cm}^{-1}$  bestätigen. Es handelt sich dabei um die am Phosphor protonierte Verbindung **H-5c<sup>+</sup>**.

Besonders auffällig ist auch in diesem Fall die Bande 2083  $\text{cm}^{-1}$ , welche typisch für eine  $\text{W}^{\text{III}}$ -Spezies ist und in geringen Konzentrationen in der Reaktionslösung vorhanden ist. Diese paramagnetische Spezies hat kein korrespondierendes Signal in der NMR-spektroskopischen Untersuchung. Gleichwohl handelt es sich nicht um ein Neben-, sondern ein Zwischenprodukt.

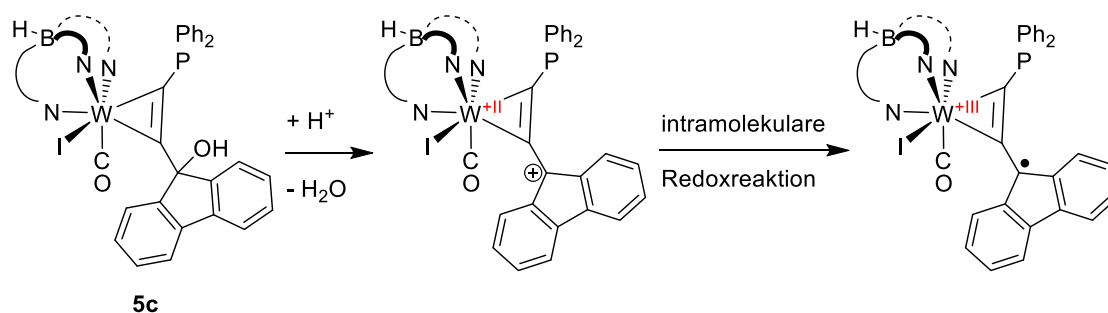


Um IR-Bande bei  $2083\text{ cm}^{-1}$  zweifelsfrei einer  $W^{III}$ -Spezies zuordnen zu können, sind spektroelektrochemische Untersuchungen (SEC) durchgeführt worden. Die elektrochemische Oxidation wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt, wobei ein vollständig reversibler Redoxprozess beobachtet wurde (**Abbildung 22**). Die Bande verschiebt sich dabei von  $1923\text{ cm}^{-1}$  für **5c** zu einer Bande bei  $2083\text{ cm}^{-1}$  für **5c<sup>+</sup>**. Im Vergleich mit bekannten  $W^{II}$ -Alkylkomplexen zeigen die Ergebnisse aus dem SEC-Experiment, dass es sich bei dem Intermediat, dem die CO-Bande bei  $2083\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden kann, um eine  $W^{III}$ -Spezies handelt.<sup>[63,66,67,94,138]</sup>



**Abbildung 22** Spektroelektrochemische Untersuchung von Komplex **5c**. Durch die Oxidation bildet sich aus dem Eduktkomplex ( $1923\text{ cm}^{-1}$ ) eine  $W^{III}$ -Spezies mit einer Bande bei  $2083\text{ cm}^{-1}$ .

Die Bildung einer  $W^{III}$ -Spezies setzt einen intramolekularen Elektronentransfer voraus. Dabei wird das Wolfram durch das intermediär im Liganden gebildete Carbenium-Zentrum oxidiert wodurch sich formal ein Kohlenstoffradikal bildet (**Schema 20**). Da es sich bei dem Endprodukt um einen  $W^{II}$ -Komplex handelt, kommt es im Reaktionsverlauf durch einen weiteren intramolekularen Redoxprozess zu einer Re-Reduktion des Liganden durch das Wolfram.



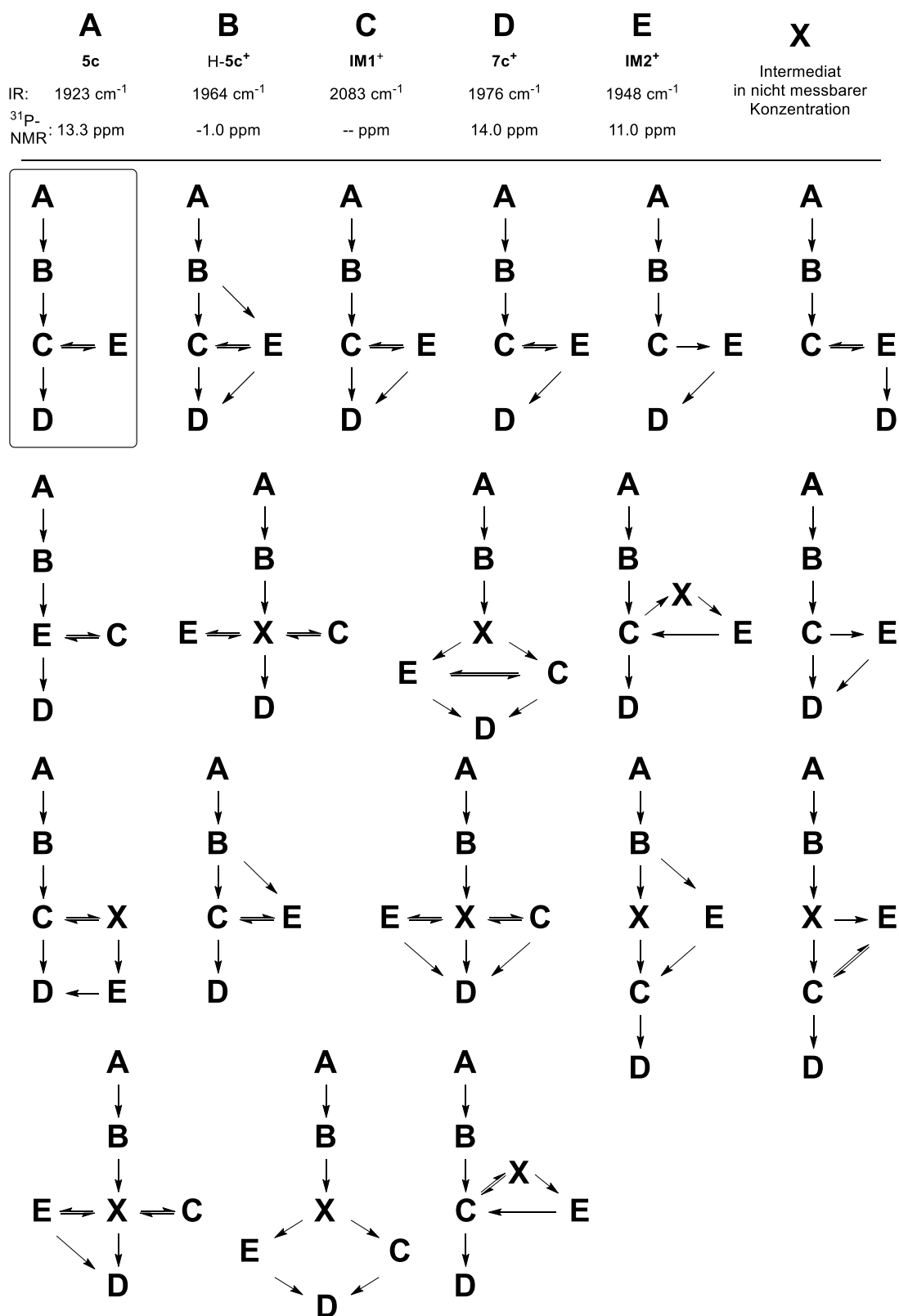
**Schema 20** Intramolekularer Elektronentransfer vom Wolfram zum Liganden.

### 3.4.3. Kinetische Modellanpassung

Die Daten aus IR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung wurden anschließend mit einem kinetischen Modell gekoppelt. Dieser sogenannte *hard-modelling*-Ansatz führt notwendige Nebenbedingungen ein, die bei Reaktionen mit Ordnungen größer 1 im Regelfall zu einer eindeutigen Lösung führen.<sup>[139]</sup> Dabei werden zusätzlich die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der gegebenen Kinetik so optimiert, dass die Konzentrations-Zeit-Profile des Modells mit dem Faktor  $C$  konsistent sind.<sup>[140]</sup>

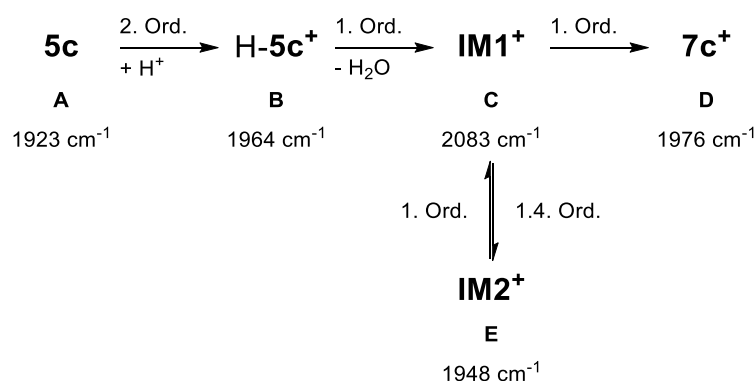
Für das kinetische *hard-modelling* wurde der Datensatz, analog zur PGA, erst nach dem vollständigen Zutropfen der Säure ausgewertet. Obwohl das Edukt nicht mit einer separaten Bande im verbleibenden Datensatz enthalten war, wurde es in die Modellierung einbezogen. Als Nebenbedingungen wurde das Verfeinern der Reaktionsordnungen auf den Bereich zwischen 1. und 2. Ordnung begrenzt. Das reduziert die Anzahl der möglichen Lösungen auf eine und lässt gebrochene Reaktionsordnungen zu.

Es wurden alle in **Schema 21** gezeigten Mechanismen mit unterschiedlichen Reaktionspfaden untersucht. Dabei wurde auch eine mögliche Komponente **X** in Betracht gezogen, die aufgrund geringer Konzentration nicht mit einer isolierten Bande extrahiert werden konnte. Dies brachte aber in Bezug auf den Rekonstruktionsfehler (vgl. Gleichung (3), S. 41) hinsichtlich der Messwerte keinen Vorteil, sodass diese Möglichkeit verworfen wurde. Reaktionspfade, die mit sehr geringen Geschwindigkeitskonstanten modelliert wurden, sind aus chemischer Sicht ausgeschlossen.



**Schema 21** Getestete Reaktionsmechanismen für die Reaktion von **5c** mit JUTZI-Säure zu **7c<sup>+</sup>**. Das markierte Model ist chemisch am plausibelsten und führte zu den geringsten Fehler in Bezug auf die Messwerte.

Das in **Schema 22** gezeigte Modell mit einem *dead-end* wies den geringsten Rekonstruktionsfehler auf. Ein Reaktionspfad von **IM2<sup>+</sup>** zu **IM1<sup>+</sup>** mit relevanten Anteilen an der Gesamtkinetik konnte in keiner der getesteten Variante gefunden werden.



**Schema 22** Aus der Modellierung erhaltener Reaktionsabfolge. Die Buchstaben **A – E** beziehen sich auf die Bezeichnung der Komponenten im **Schema 21**.

Für den ersten Reaktionsschritt von **5c** zu **H-5c<sup>+</sup>** wurde eine Reaktionsordnung 2. Ordnung angenommen. Für alle weiteren Schritte ist eine Reaktion 1. Ordnung angepasst worden. Lediglich die Reaktion von **IM1<sup>+</sup>** zu **IM2<sup>+</sup>** weist, im Gegensatz zur Rückreaktion, eine gebrochene Ordnung von 1.4 auf. konnte Durch die Modellierung konnten ebenfalls die Geschwindigkeitskonstanten *k* bestimmt werden (**Tabelle 2**).

**Tabelle 2** Übersicht der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten *k* für die Reaktion von **5c** zu **7c<sup>+</sup>**.

Reaktionsschritt	Geschwindigkeitskonstante <i>k</i>	Reaktionsordnung
<b>5c</b> → <b>H-5c<sup>+</sup></b>	--- [a]	2. Ordnung
<b>H-5c<sup>+</sup></b> → <b>IM1<sup>+</sup></b>	1.61 h <sup>-1</sup>	1. Ordnung
<b>IM1<sup>+</sup></b> → <b>7c<sup>+</sup></b>	8.70 h <sup>-1</sup>	1. Ordnung
<b>IM1<sup>+</sup></b> → <b>IM2<sup>+</sup></b>	76.05 mL <sup>0.4</sup> ·mmol <sup>-0.4</sup> ·h <sup>-1</sup>	1.4 Ordnung
<b>IM2<sup>+</sup></b> → <b>IM1<sup>+</sup></b>	4.36 h <sup>-1</sup>	1. Ordnung

[a] Reaktionsgeschwindigkeit durch Zutropfen limitiert

Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von **5c** zu **H-5c<sup>+</sup>** hängt dabei maßgeblich von der Zutropfrate ab und konnte folglich nicht bestimmt werden. Die geringe Konzentration von **IM1<sup>+</sup>** im gesamten Reaktionsverlauf spiegelt sich in dem Umstand wieder, dass *k* für die Reaktionsschritte hin zu **IM1<sup>+</sup>** vergleichsweise niedrig sind. Die Reaktionsschritte von **IM1<sup>+</sup>** zu **7c<sup>+</sup>** und **IM1<sup>+</sup>** zu **IM2<sup>+</sup>** weisen deutlich größere Geschwindigkeitskonstanten auf.

### Berechnung des Rekonstruktionsfehler und des Fehlers der Modellanpassung

Bei der Reinkomponentenzerlegung mit simultaner kinetischen Modellanpassung (*hard-modelling*) muss grundsätzlich zwischen chemischer Plausibilität und den Fehlerwerten abgewogen werden. Der relative Rekonstruktionsfehler  $F$  wird aus Gleichung (3) erhalten. Dazu wird die Frobeniusnorm  $\|\cdot\|_F$  der betreffenden Matrizen gebildet, welche als die Wurzel der Summe der Betragsquadrate aller Matrixelemente definiert ist. Da Gleichung  $D = CS^T$  gilt, kann die Frobeniusnorm aus der Differenz aus der Messdatenmatrix  $D$  und der Reinkomponentenzerlegung gebildet werden. Diese sollte bei erfolgreicher Reinkomponentenzerlegung möglichst klein sein. Wird diese Differenz ins Verhältnis zur Frobeniusnorm der Messdatenmatrix  $D$  gesetzt, kann der Rekonstruktionsfehler  $F$  definiert werden.

$$F = \frac{\|D - CS^T\|_F}{\|D\|_F} \quad (3)$$

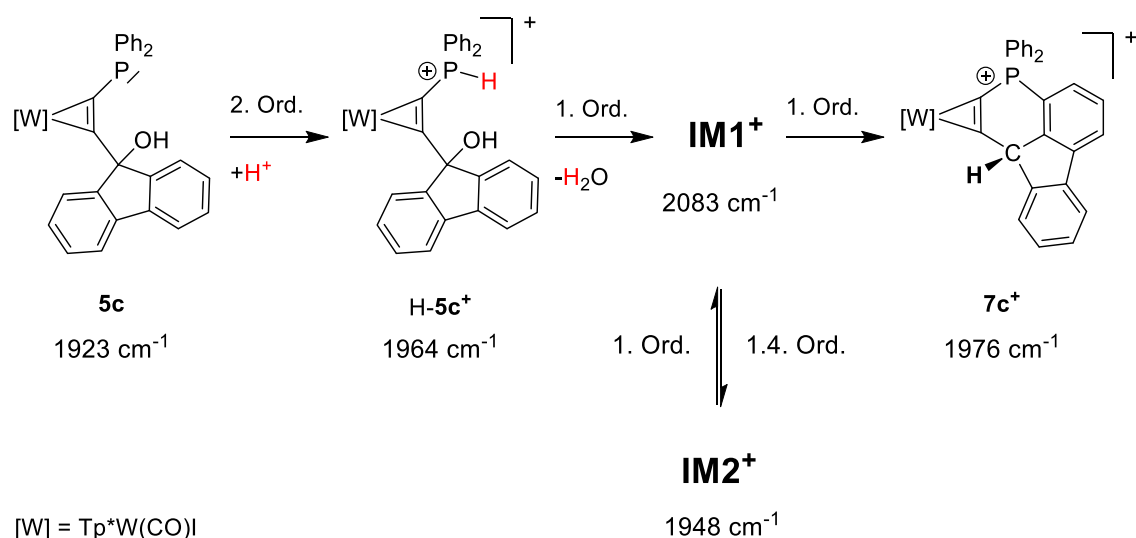
Der relative Fehler der kinetischen Modellanpassung  $Err$  wird durch Gleichung (4) erhalten. Hierbei wird analog zu (3) die Abweichung zwischen den Konzentrations-Zeit-Profilen  $C$  der Reinkomponentenzerlegung und den Konzentrations-Zeit-Profilen  $C_{kin}$  der kinetischen Anpassung berechnet.

$$Err = \frac{\|C - C_{kin}\|_F}{\|C\|_F} \quad (4)$$

Eine große Anzahl möglicher Reaktionspfade reduziert zwar die Fehler, ist aber chemisch nicht plausibel. Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung von **IM1**<sup>+</sup> zu **IM2**<sup>+</sup> wurden die Fehlerwerte bei unterschiedlichen Reaktionsordnungen analysiert. Wird die Reaktionsordnung auf 1.4 angesetzt, so verringert sich der Fehler so signifikant, dass die gebrochene Reaktionsordnung nicht als Messartefakt ignoriert werden darf. Dies deutet auf ein Komplexes Reaktionsgeschehen hin. Weiterführende Information dazu im Anhang (Kapitel 5.7, S. 115).

### Zusammenfassung der IR-spektroskopischen Untersuchungen

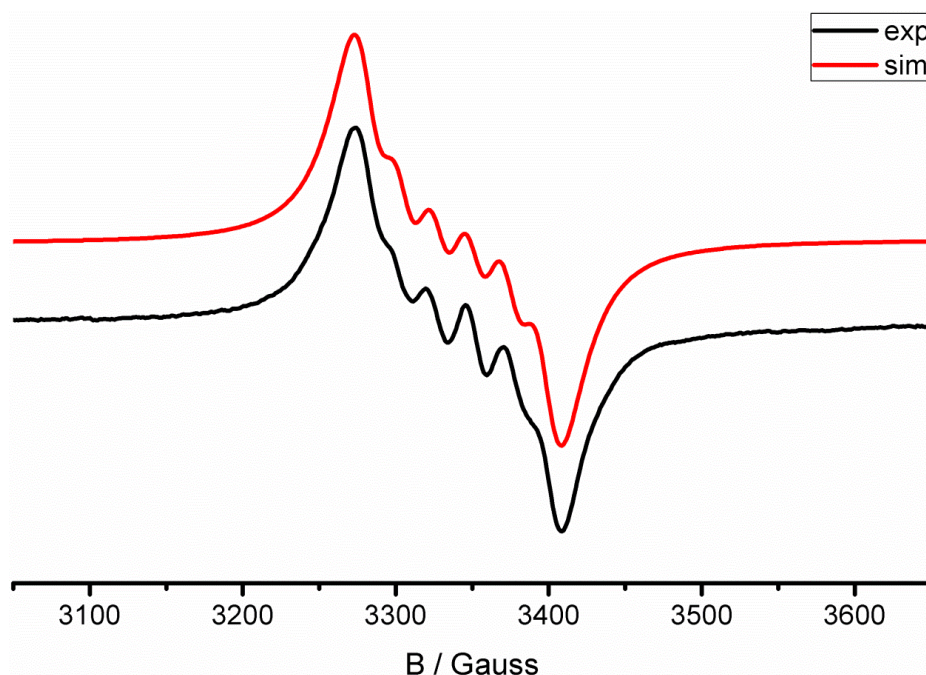
Es wurde die Reaktion von **5c** mit JUTZI-Säure zu **7c**<sup>+</sup> IR-spektroskopisch untersucht. Durch den Einsatz der Reinkomponentenzerlegung, in diesem Fall PGA, konnten jeweils eine Spezies mehr als bei der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung gefunden werden. Es wurde zusätzlich ein kinetisches *hard-modelling* durchgeführt. Dadurch konnte ein plausibles Reaktionsschema abgeleitet werden. Eine Zuordnung der abstrakten Intermediate **IM1**<sup>+</sup> und **IM2**<sup>+</sup> zu molekularen Strukturen erfolgt mit Hilfe der EPR-Spektroskopie sowie von DFT-Rechnungen.



**Schema 23** Aus der kinetischen Modellierung erhaltener Reaktionsabfolge für **5c** zu **7c<sup>+</sup>**.

### 3.4.4. Reaktionsverfolgung mittels EPR-Spektroskopie

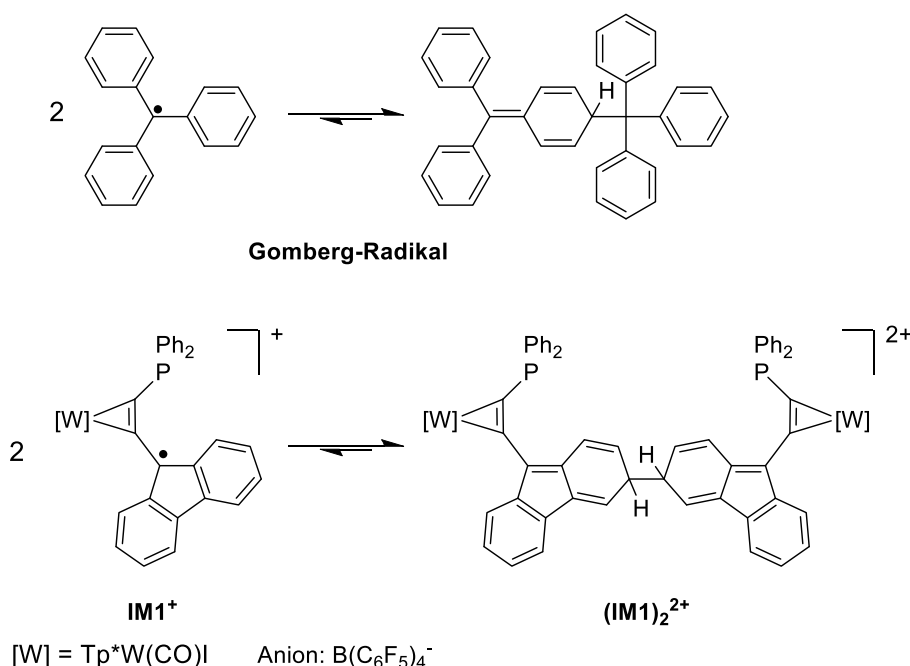
Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionen von **5c** zu **7c<sup>+</sup>** wurde eine Bande bei 2083 cm<sup>-1</sup> detektiert. Dieser Bereich ist typisch für CO-Valenzschwingungen paramagnetischer W<sup>III</sup>-Spezies. Diese sollte folglich in einem EPR Experiment nachweisbar sein. Dazu wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch 90 min nach Reaktionsbeginn unter Schutzgasatmosphäre in ein J-YOUNG-EPR-Röhrchen überführt und bei 300 K vermessen. Das in **Abbildung 23** gezeigte Spektrum nahm im weiteren zeitlichen Verlauf an Intensität ab, was mit den IR-spektroskopischen Messungen im Einklang steht.



**Abbildung 23** EPR-Spektrum der Reaktionslösung von **5c** mit JUTZI-Säure bei 300 K nach 90 min (schwarz = experimentelles Spektrum; rot = simuliertes Spektrum).

Das Spektrum zeigt ein isotropes Signal bei  $g_{\text{iso}} = 2.003$  mit einer Superhyperfeinkopplung zum  $^{127}\text{I}$  (100 %,  $S = 5/2$ ) mit  $A_{\text{iso}} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Eine Hyperfeinkopplung zum  $^{183}\text{W}$  (14.3 %,  $S = 1/2$ ) ist nicht aufgelöst. Dies stimmt mit Beobachtungen von CONNELLY *et al.*<sup>[138]</sup> und früheren Ergebnissen aus dem Arbeitskreis SEIDEL<sup>[94,141]</sup> überein.

Interessanterweise ist kein Anzeichen für ein kohlenstoffzentriertes Radikal zu finden. Versuche ein solches Radikal mit TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) oder TEMPO-H (1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) abzufangen führten zu einem unklaren Produktgemisch ohne deutlichem Hauptprodukt. Eine mögliche Erklärung ist eine Dimerisierung, welche vom organischen Triphenylmethylradikal (auch Tritylradikal oder GOMBERG-Radikal) bekannt ist (**Schema 24**).<sup>[142–144]</sup>



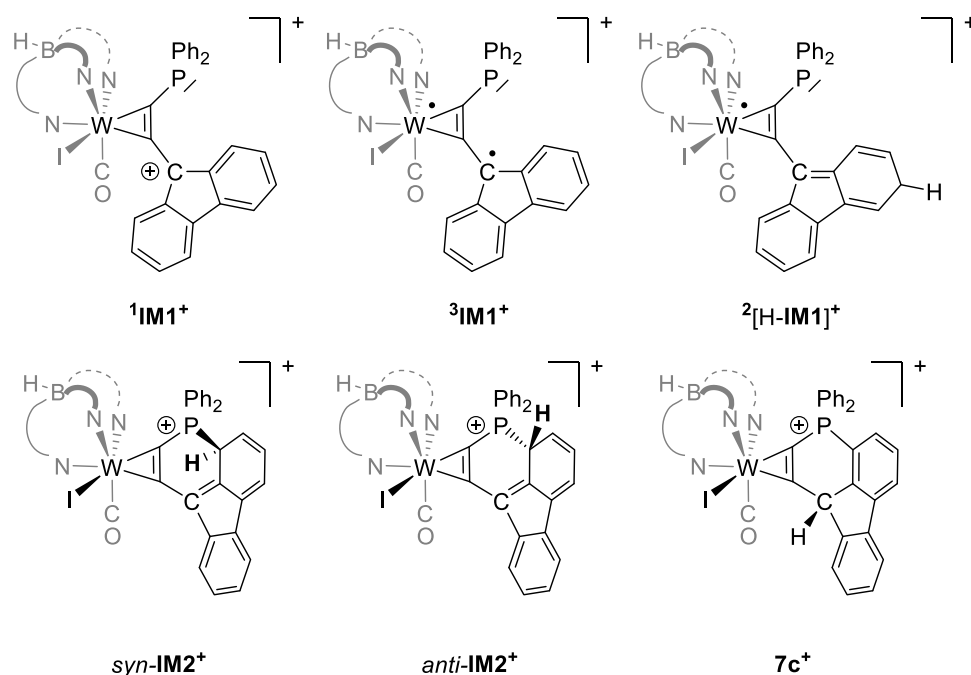
**Schema 24** Dimerisierungsreaktion vom Gomberg-Radikal bzw. Tritylradikal (oben) und mögliche Dimerstruktur des Intermediats **IM1**<sup>+</sup>, welches im Einklang mit dem EPR-Spektrum steht.

WINTER *et al.* untersuchten ferrocensubstituierte Trityliumderivate, bei denen ein Phenylring mit einem Ferrocenrest substituiert wurde. Bei der stöchiometrischen Reduktion dieser Ferrocenyltritylium-Kationen zu paramagnetischen Radikalen konnte durch umfangreiche EPR-spektroskopischen Studien keine Bildung einer paramagnetischen Spezies beobachtet werden. Sie führten dies analog zum rein organischen GOMBERG-Radikal auf die Bildung eines Dimers zurück.<sup>[145]</sup> Obwohl es deutliche Hinweise auf Dimerisierungen von kohlenstoffzentrierten Radikalen in metallorganischen Verbindungen gibt, ist das Vorliegen aufgrund der positiven Ladung des Monomers eines Gleichgewichts nicht unwahrscheinlich. Das fehlende Signal für ein Kohlenstoffradikal im EPR-Spektrum kann auch durch die Nullfeldaufspaltung von Systemen mit ganzzahligen Spins erklärt werden. Dies führt zu einer starken

Verbreiterung der Übergänge, sodass diese nicht mehr im X-Band detektiert werden können.

### 3.4.5. DFT-Rechnungen

Die Ergebnisse der EPR- und IR-Studien zeigen, dass es sich beim Intermediat **IM1**<sup>+</sup> um eine W<sup>III</sup>-Spezies handelt. Dieser Triplettzustand **<sup>3</sup>IM1**<sup>+</sup> hat sich durch intramolekularen Elektronentransfer aus einem FLP-ähnlichen Singulettzustand **<sup>1</sup>IM**<sup>+</sup> gebildet, welcher durch die Dehydratisierung entstanden ist. Mittels DFT-Rechnung sollte geklärt werden, warum **<sup>1</sup>IM**<sup>+</sup> spektroskopisch nicht detektiert werden können. Dazu wurden die Geometrien der beiden Zustände optimiert und hinsichtlich ihrer relativen Stabilität verglichen. Außerdem sollen Anhaltspunkte für die Struktur des Intermediats **IM2**<sup>+</sup> gefunden werden. Diese Spezies ist im *dead-end* des Reaktionsmechanismus zu finden und reagiert nicht zum Produkt. Während der Zyklisierung sind zwei Intermediate denkbar, die im Folgenden als *syn-IM2*<sup>+</sup> und *anti-IM2*<sup>+</sup> bezeichnet werden (**Schema 25**).



**Schema 25** Darstellung der berechneten Strukturen von **<sup>1</sup>IM1**<sup>+</sup>, **<sup>3</sup>IM1**<sup>+</sup>, *syn-IM2*<sup>+</sup> und *anti-IM2*<sup>+</sup>, sowie dem Produkt **7c**<sup>+</sup>. Des Weiteren ist die Struktur von **<sup>2</sup>[H-IM1]**<sup>+</sup>, welches als Modell für das Dimer (**IM1**)<sub>2</sub><sup>2+</sup> herangezogen wurde, in der Gradik gezeigt.

Für die Berechnungen der diastereomeren Zwischenprodukte *syn-IM2*<sup>+</sup> und *anti-IM2*<sup>+</sup> wurde eine Bindungsbildung zwischen der 1-Position der Fluorenylgruppe und dem Phosphoratom unter gleichzeitiger Reduktion des Wolframs von W<sup>III</sup> zu W<sup>II</sup> angenommen. In *syn-IM2*<sup>+</sup> stehen das Proton in 1-Position der Fluorenylgruppe und der Iodido-Ligand auf unterschiedlichen Seiten der Wolfram-Alkinebene, während im Intermediat *anti-IM2*<sup>+</sup> Proton und Iodid in dieselbe Richtung zeigen. Hinweise auf eine etwaige Dimerisierung von **<sup>3</sup>IM1**<sup>+</sup> zu (**IM1**)<sub>2</sub><sup>2+</sup> sollten ebenfalls zu erhalten sein. Dazu wurde ein möglicher



dinuklearer Komplex angenähert, in dem in 3-Position am Fluorenylrest ein Wasserstoff-Atom eingefügt wurde ( $^2[\text{H-IM1}]^+$ ).

Im Produkt **7c**<sup>+</sup> stehen Iodido-Ligand und das gewanderte Proton beide auf derselben Seite der Wolfram-Ligand-Ebene, was dem möglichen Diastereomere *anti-IM2*<sup>+</sup> entspricht. Die Produktbildung setzt eine suprafaciale Umlagerung voraus, da eine antarafaciale [1,3]-sigmatrope Umlagerungen eines Wasserstoffatoms aufgrund der Geometrie des gebildeten Zyklus nicht möglich ist.<sup>[146]</sup> Das erklärt die Abwesenheit eines Reaktionspfades von *syn-IM2*<sup>+</sup> zum Produkt.

Die DFT-Rechnungen wurden mit einem def2-TZVP-Basissatz (*triple-zeta valence polarized*) durchgeführt. Als Funktional wurden sowohl PBE0 als auch CAM-B3LYP verwendet, dabei führen beide zu vergleichbaren Ergebnissen (**Tabelle 3**). Es wurden sowohl die Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  (bezogen auf  $^3\text{IM1}^+$ ), als auch die Banden der CO-Valenzschwingungen berechnet. Die relativen Frequenzen für die einzelnen Verbindungen stimmen gut mit den experimentellen Werten der IR-spektroskopischen Untersuchung überein.

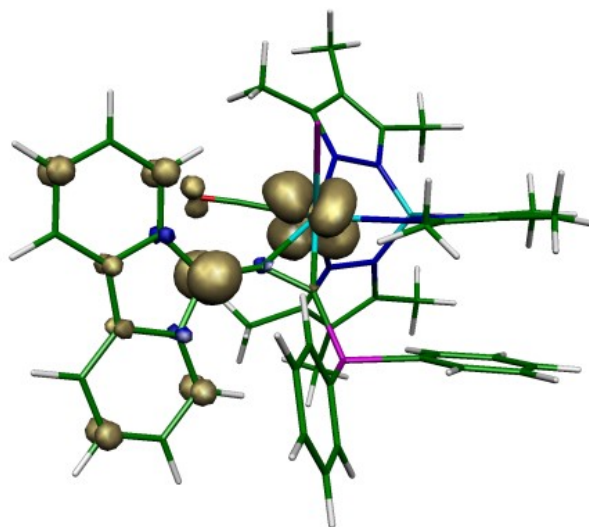
**Tabelle 3** Resultate der DFT-Rechnungen mit unterschiedlichen Funktionalen für verschiedene Intermediate und Verbindungen.

Verbindung	Messwerte	PBE0		CAM-B3LYP	
	IR (CO) cm <sup>-1</sup>	$\Delta H$ kcal/mol	IR (CO) <sup>[a]</sup> cm <sup>-1</sup>	$\Delta H$ kcal/mol	IR (CO) <sup>[a]</sup> cm <sup>-1</sup>
$^3\text{IM1}^+$ (Triplett)	2083	0	2155	0	2197
$^1\text{IM1}^+$ (Singulett)	--	+8.9	--	+11.3	--
$^2[\text{H-IM1}]^+$ (Modell für $(\text{IM1})_2^{2+}$ )	2083	--	2155	--	--
<i>syn-IM2</i> <sup>+</sup>	--	+1.2	2092	+2.0	2113
<i>anti-IM2</i> <sup>+</sup>	1948	+6.4	2092	+7.1	2113
<b>7c</b> <sup>+</sup>	1976	-21.4	2101	-23.2	2122

[a] ohne Korrektur

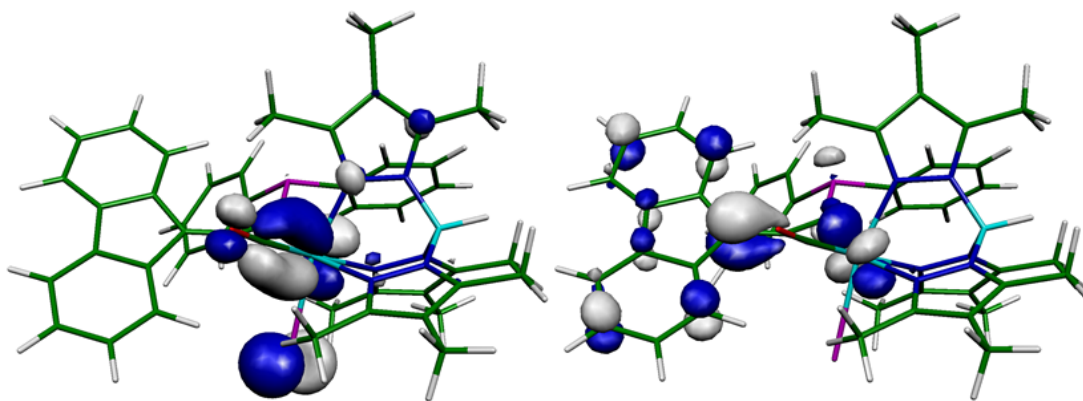
Aus den Werten in **Tabelle 3** ist ersichtlich, dass der FLP-ähnliche Singulettzustand von  $^1\text{IM1}^+$  im Vergleich mit dem Triplettzustand von  $^3\text{IM1}^+$  eine deutlich geringere Stabilität aufweist. Die Spindichte-Verteilung nach MULLIKEN für diese radikalische Spezies ist zu über 90 % über das Wolframzentrum und der Fluorenylgruppe verteilt (**Abbildung 24**). Folglich handelt es sich dabei um ein W<sup>III</sup>-Zentrum, was sich auch in den berechneten und experimentell bestimmten CO-Valenzschwingungen zeigt und zu den Ergebnissen aus den

EPR-Untersuchungen passt. Gleichzeitig zeigen die Berechnungen, dass die CO-Bande für das Modell  $^2[\text{H-IM1}]^+$  eines potentiellen Dimers  $(\text{IM1})_2^{2+}$  denen des Monomers  $^3\text{IM1}^+$  entspricht und folglich nicht separat IR-spektroskopisch detektiert werden konnte.



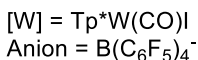
**Abbildung 24** MULLIKEN Spindichte-Verteilung von  $^3\text{IM1}^+$  in der Gasphase (CAM-B3LYP/def2-TZVP).

Die Lage der beiden einfach besetzten Molekülorbitale (SOMO, *single occupied molecular orbital*) zeigt neben der Delokalisation eine Zentrierung sowohl am Wolfram als auch am Kohlenstoff in  $\alpha$ -Position des Alkins (**Abbildung 25**). Dies entspricht der bereits vermuteten Lage der SOMOs.



**Abbildung 25** SOMO 1 und SOMO 2 des Triplettzustands von  $^3\text{IM1}^+$ .

Zur besseren Übersicht sind in **Abbildung 26** die Werte von  $\Delta H$  aus **Tabelle 3** visualisiert. Deutlich ist zu erkennen, dass der Triplettzustand von  $^3\text{IM1}^+$  um 11.3 kcal/mol stabiler ist als der Singulettzustand von  $^1\text{IM1}^+$ . Dieser Stabilitätsgewinn ist der Grund für den intramolekularen Elektronentransfer vom Wolfram zum Carbeniumzentrum nach der Abspaltung der Hydroxylgruppe und erklärt, warum diese Verbindung nicht spektroskopisch detektiert werden konnte.

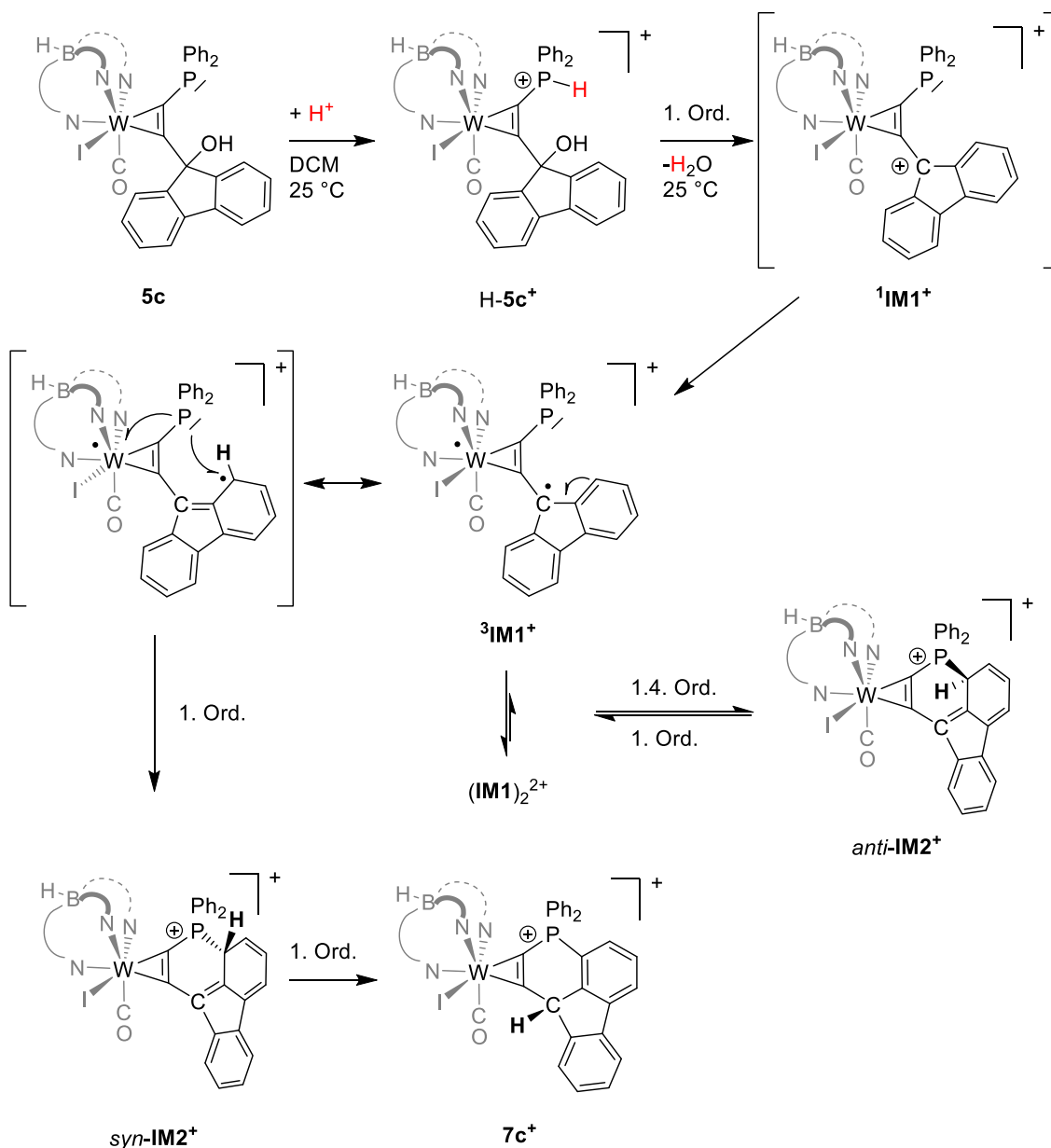


Durch den Ringschluss können sich aus  $^3\mathbf{IM1}^+$  die zwei Intermediate *syn*- $\mathbf{IM2}^+$  und *anti*- $\mathbf{IM2}^+$  bilden. Auf die berechnete CO-Valenzschwingung hat dies aber keinen Einfluss. Beide sind stabiler als der Singulettzustand von  $^1\mathbf{IM1}^+$ . Im Vergleich untereinander ist das Intermediat *syn*- $\mathbf{IM2}^+$ , welches das *dead-end* im Reaktionsverlauf bildet, etwas stabiler als das *anti*- $\mathbf{IM2}^+$ . Obwohl die Rechnung einen Reaktionsverlauf über das *syn*- $\mathbf{IM2}^+$  nahelegt, ist dieser aus geometrischen Gründen nicht möglich, da dies einen antarafacialen [1,3]-sigmatrope Umlagerung voraussetzt. Stattdessen sind *syn*- $\mathbf{IM2}^+$  und  $^3\mathbf{IM1}^+$  Teil eines Gleichgewichts und die Reaktion verläuft über das weniger stabile *anti*- $\mathbf{IM2}^+$  in einem schnellen Reaktionsschritt zum Produkt  $\mathbf{7c}^+$ . Die Werte für  $\Delta H$  zeigen, dass es sich dabei um eine klar exotherme Reaktion handelt.

Die Kombination aus NMR- und IR-spektroskopischer Reaktionsverfolgung erlaubt die Aufklärung des Reaktionsmechanismus von **5c** zu **7c-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** (**Schema 26**). Aus den

protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ist bekannt, dass in einem ersten Schritt **5c** am Phosphan und nicht an der OH-Gruppe protoniert wird und dies zur Bildung von **H-5c<sup>+</sup>** führt. Der Einfluss auf die CO-Valenzschwingung, welche sich von  $1923\text{ cm}^{-1}$  (**5c**) auf  $1964\text{ cm}^{-1}$  (**H-5c<sup>+</sup>**) erhöht ist deutlich. Im nächsten Schritt erfolgt die Abspaltung von Wasser und der Bildung eines FLP-ähnlichen Carbeniums. Dieses konnte mit keiner der verwendeten Untersuchungsmethoden nachgewiesen werden. Auch Versuche dies mit Anionen, wie Fluorid oder Iodid abzufangen, gelangen nicht. Um die Natur weiterer Intermediate aufzuklären wurden die Daten der IR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung mittels Reinkomponentenzerlegung analysiert. Durch eine Kopplung an ein kinetisches Modell konnte das Reaktionsschema von fünf Einzelkomponenten erhalten werden. Die Struktur der nicht isolierten Intermediate **IM1<sup>+</sup>** und **IM2<sup>+</sup>** konnte durch DFT-Rechnungen aufgeklärt werden. Diese zeigen, dass das FLP-ähnlich Carbenium **<sup>1</sup>IM1<sup>+</sup>** vergleichsweise instabil ist. Stattdessen kommt es zu einer Oxidation des Metalls durch den Liganden. Dieser Triplettzustand von **<sup>3</sup>IM1<sup>+</sup>** lässt sich deutlich im IR-Spektrum ablesen, da hier eine drastische Verschiebung der CO-Bande hin zu einer Wellenzahl von  $2083\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist. Eine solche eindeutige Verschiebung der CO-Valenzschwingung ist bei der Oxidation von ähnlichen  $\text{W}^{\text{II}}$ -Alkinkomplexen zu beobachten, wie sie von TEMPLETON *et al.*,<sup>[96,98–100,147]</sup> CONELLY *et al.*<sup>[138,148]</sup> und SEIDEL *et al.*<sup>[55–59,62–67,94]</sup> beschrieben worden sind.

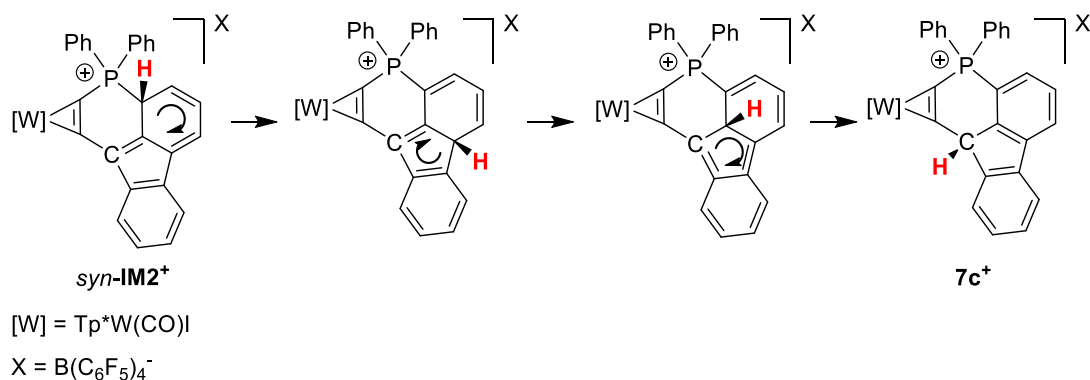
Der Triplettzustand von **<sup>3</sup>IM1<sup>+</sup>** ist NMR-inaktiv und erklärt somit das Fehlen eines Intermediates im NMR-Spektrum im Vergleich zu den fünf Komponenten, die in der IR-spektroskopischen Untersuchungen gefunden wurden. Ein *in-situ* EPR-Experiment bestätigt die Oxidation des Metalls durch den Liganden. Überraschender Weise wurde lediglich ein Wolframbasiertes  $S = 1/2$  System gefunden. Das Fehlen eines kohlenstoffzentrierten Radikals kann mit der Dimerisierung des Komplexes unter Bildung von (**IM1**)<sub>2</sub><sup>2+</sup> erklärt werden. Denkbar wäre dies durch eine C-C-Bindungs knüpfung zweier Fluorenyl-Reste. Von vergleichbaren Kohlenstoffradikalen, wie dem GOMBERG-Radikal, ist dies bekannt.<sup>[142–144]</sup> DFT-Rechnungen zeigen, dass die CO-Valenzschwingung von **<sup>3</sup>IM1<sup>+</sup>** und [**H-IM1**]<sup>+</sup>, dem Modell das Dimers identisch sind und daher nicht separat detektiert werden können.



**Schema 26** Reaktionsverlauf von **5c** mit JUTZI-Säure zu **7c**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.

In einem nächsten Schritt kommt es zu einem nukleophilen Angriff des Phosphors an der 1-Position des Fluorenylrestes und folglich zu einem Ringschluss unter Reduktion des Wolframs. Die eher moderate Elektrophilie<sup>[149]</sup> und geringe Flexibilität des Aromaten reduziert die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich und ermöglicht eine optimale Reaktionsverfolgung. Durch die Zyklisierung bilden sich die Intermediate **syn-IM2<sup>+</sup>** und **anti-IM2<sup>+</sup>**. Eine Reaktion von **anti-IM2<sup>+</sup>** zum Produkt setzt eine geometrisch unmögliche antarafaciale Wanderung des Wasserstoff-Atoms voraus, weshalb es in einem Gleichgewicht zu **3IM1<sup>+</sup>** zurück reagiert, welches seinerseits in einem Gleichgewicht mit  $^2(\text{IM1})_2^{2+}$  steht. Dieses komplexe Reaktionsverhalten spiegelt sich in der gebrochenen Reaktionsordnung von 1.4 für die Reaktion von **3IM1<sup>+</sup>** zu **anti-IM2<sup>+</sup>** wieder. Das Produkt **7c<sup>+</sup>** bildet sich durch eine formal suprafaciale [1,3]-sigmatrope Umlagerung aus **anti-IM2<sup>+</sup>**, welche nach den WOODWARD-HOFMANN-Regeln symmetrieverboten ist.<sup>[150]</sup> Durch eine

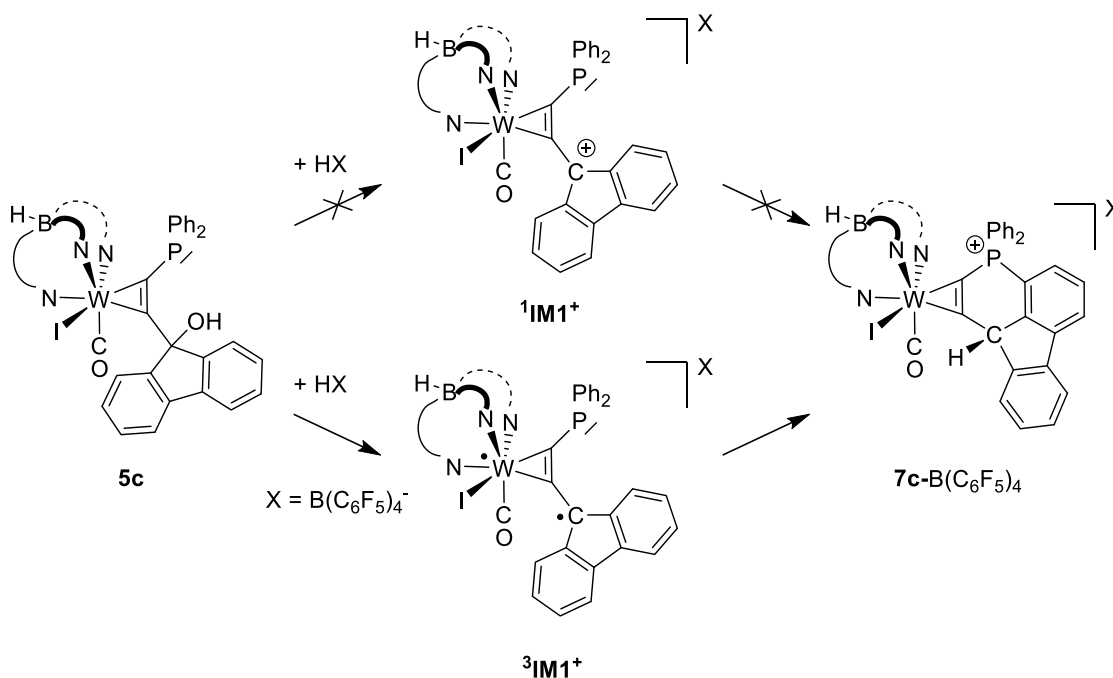
dreifache thermische [1,5]-sigmatrope Umlagerung lässt sich Produktbildung dennoch erklären (**Abbildung 27**).<sup>[151]</sup> Ebenso kann eine photochemische Anregung direkt zu einer suprafacialen [1,3]-Umlagerung führen. Zusätzlich können auch Tunneleffekte zum Reaktionsverlauf beitragen.<sup>[152]</sup> Triebkraft der Reaktion ist neben dem Entropiegewinn auch die deutlich größere Stabilität des Produktes gegenüber den Intermediaten.



**Abbildung 27** Reaktionspfade für eine suprafaciale, formale [1,3]-sigmatrope Umlagerung vom **syn-IM2<sup>+</sup>** durch dreifache [1,5]-sigmatrope Umlagerung hin zu **7c<sup>+</sup>**.

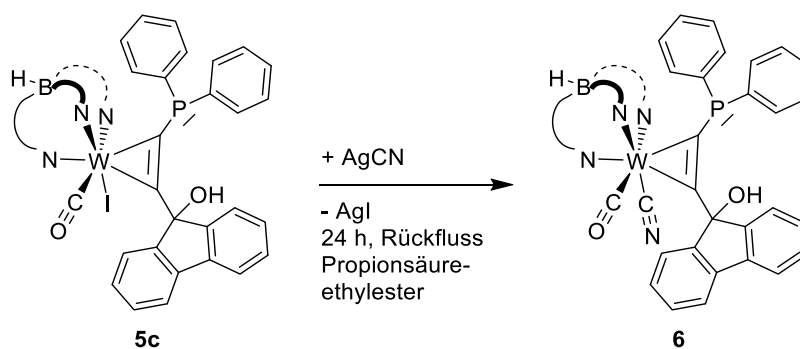
### 3.4.7. Veränderter Reaktionsablauf durch Variation des Co-Liganden am Wolfram

Die oben beschriebenen Erkenntnisse zeigen, dass es bei der Reaktion von **5c** zu **7c**<sup>+</sup> keinen FLP-ähnliches Intermediat, sondern stattdessen ein biradikalisches Zwischenprodukt entsteht (**Schema 27**).



**Schema 27** Mögliche Reaktionspfade von **5c** zu Komplex **7c-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** über ein FLP-ähnliches Intermediat im Singulettzustand ( $^1\text{IM1}^+$ ) oder ein radikalisches Intermediat im Triplettzustand ( $^3\text{IM1}^+$ ).

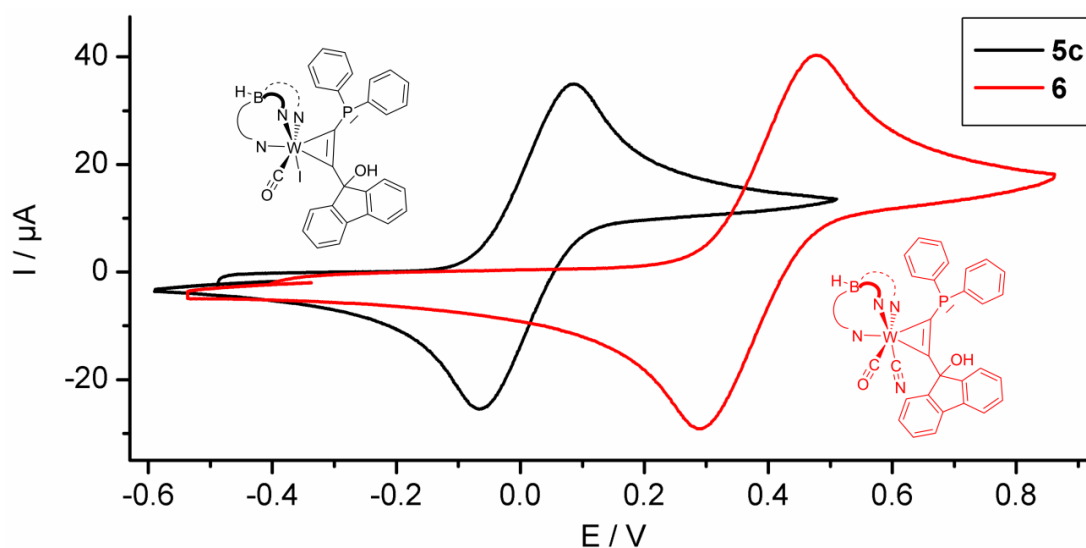
Offensichtlich ist das Oxidationspotenzial des Carbenium-Liganden nach der Eliminierung von  $\text{H}_2\text{O}$  ausreichend hoch, um das  $\text{W}^{\text{II}}$ -Zentrum zu oxidieren. Das Redoxpotenzial des Zentralmetalls wird maßgeblich durch den (Pseudo)-Halogenidliganden am Wolfram beeinflusst.<sup>[138,148]</sup> Durch einen Austausch des  $\pi$ -Donors Iodid gegen den  $\pi$ -Akzeptor Cyanid sollte sich das Redoxpotenzial erhöhen. Dazu wurde Verbindung **5c** in Gegenwart von  $\text{AgCN}$  für 24 h in Propionsäureethylester unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Filtration über Celite wurde eine konzentrierte Lösung des Rohproduktes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit „Pentan“ überschichtet. Verbindung **6** konnte so in Form von blau-grünen Kristallen erhalten werden (**Schema 28**).



**Schema 28** Synthese von Komplex **6** durch Austausch des Iodid-Liganden gegen einen Cyanid-Liganden.

Der alternative Syntheseweg den Iodido-Liganden im Monophosphanylalkinkomplex **4** auszutauschen und anschließend mit Fluorenon zu **6** umzusetzen ist zwar möglich, führt aber zu deutlich geringeren Ausbeuten.

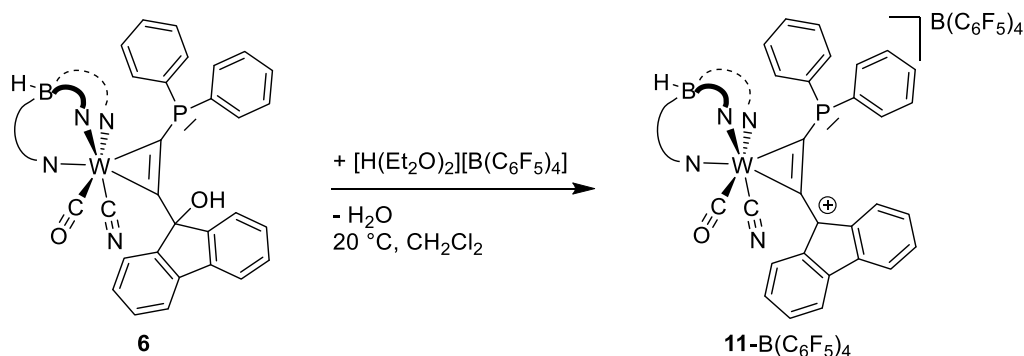
Im Zyklovoltammogramm (CV) ist die angestrebte Erhöhung des Oxidationspotenzials offensichtlich (**Abbildung 28**). Durch den I-/CN-Austausch verschiebt sich die reversible Oxidationswelle gegenüber dem Ferrocen-/Ferrocenium-Paar ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) von 0.01 V (**5c**) auf 0.38 V (**6**). Eine solche deutliche Änderung sollte die Oxidation des  $\text{W}^{\text{II}}$ -Zentrums durch den Liganden während der Reaktion von **6** mit einer starken Säure verhindern.



**Abbildung 28** Zyklovoltammogramm mit reversiblen Oxidationswellen von **5c** (schwarz) bei  $E_{1/2} = +0.01$  V und **6** (rot) bei  $E_{1/2} = +0.38$  V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 20 °C).

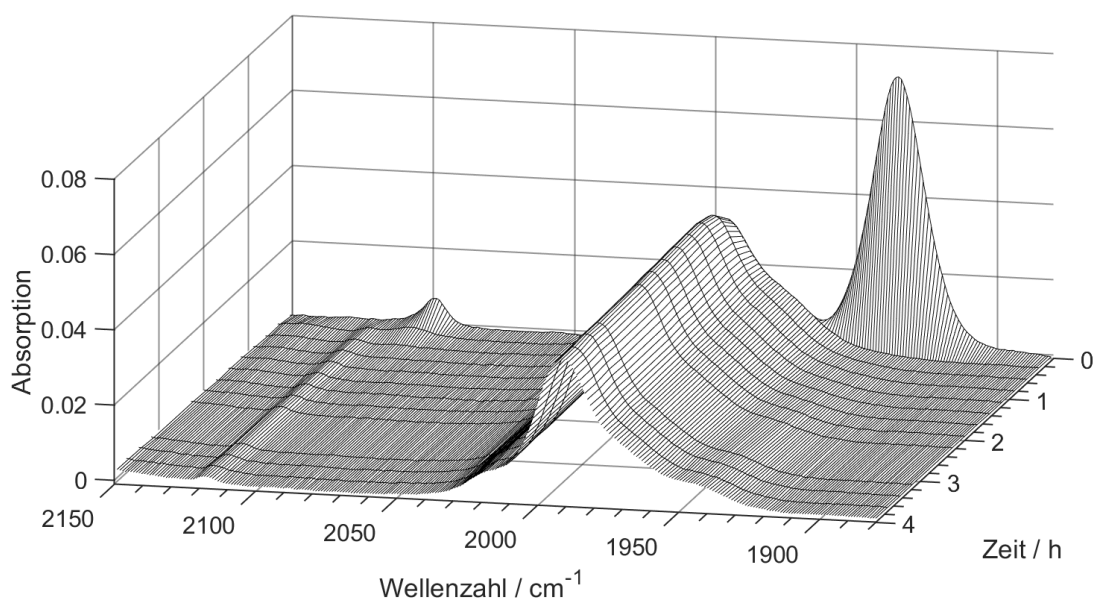
Die Reaktion von **6** mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wurde im Hinblick auf eine mögliche FLP-ähnliche Verbindung **11** untersucht (**Schema 29**). Dazu wurde diese analog zur Umsetzung von **5c** zu **7c**<sup>+</sup> (Kapitel 3.4.2) mittels IR-Spektroskopie verfolgt.





**Schema 29** Reaktion von **6** mit JUTZI-Säure zum potentiellen FLP **11-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**.

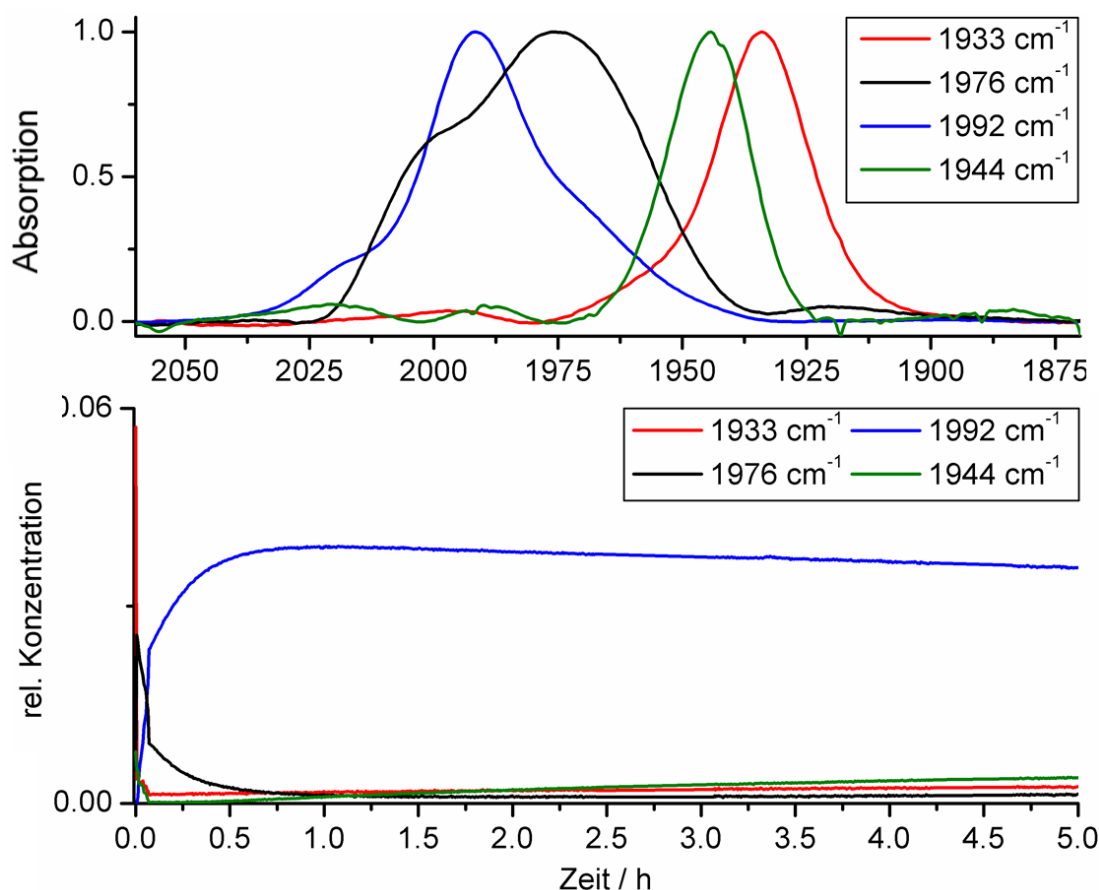
Dafür wurden 13 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Inertgasbedingungen auf 20 °C temperiert und kontinuierlich durch die Messzelle des IR-Spektrometers gepumpt. Im Anschluss an die Temperierung wurde eine konzentrierte Lösung des Eduktkomplex **6** (30 mg in 1.7 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zugegeben und die Messung gestartet. Ein Spektrum wurde alle 30 s erhalten und bestand aus acht scans. Die Zugabe der JUTZI-Säure erfolgte langsam über 5 min. Nach der Basislinienkorrektur (FAC-PACK Programmpaket) wurde die in **Abbildung 29** gezeigte Spektrenfolge erhalten.<sup>[137]</sup> Zu erkennen ist, dass neben dem Bereich der CO-Valenzschwingung um 1950 cm<sup>-1</sup> auch im Bereich der CN-Valenzschwingung um 2150 cm<sup>-1</sup> deutliche Änderungen im Laufe der Reaktion zu beobachten sind. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit der CN-Schwingung ist in diesem Bereich das Signal-Rausch-Verhältnis geringer.



**Abbildung 29** IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung von **6** mit [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] zu **11**<sup>+</sup>. Zur besseren Übersicht sind nur ausgewählte Spektren mit geringerer Auflösung dargestellt.

Der Datensatz wurde geteilt und die Bereiche um die CO- und CN-Valenzschwingung wurden separat mit PGA ausgewertet.<sup>[137]</sup> Die ersten Spektren, die während der Säurezugabe erhalten werden, sind nicht in der Auswertung berücksichtigt worden, da

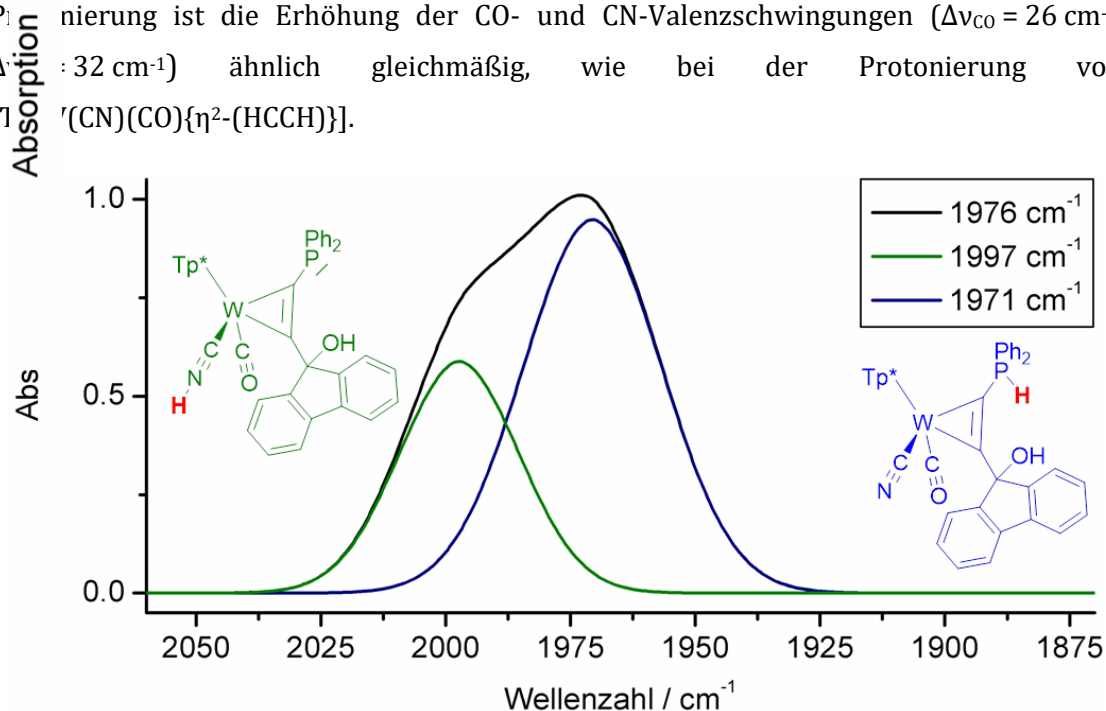
hier die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des langsamen Zutropfens stark beeinflusst wurde. Mit der PGA konnten neben den Reinkomponentenspektren auch die Konzentrations-Zeit-Profile erhalten werden (**Abbildung 30**). Diese lassen allerdings nur eine qualitative und keine quantitative Auswertung zu. Deutlich wird das an dem Konzentrationsanstieg der abreagierten Komponenten bei  $1933\text{ cm}^{-1}$  und  $1976\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 30** Ergebnisse der PGA des Bereichs der CO-Valenzschwingung aus der Reaktion von **6** mit JUTZI-Säure zu **11<sup>+</sup>**; normierte Reinkomponentenspektren (oben) mit korrespondierenden Konzentrations-Zeit-Profile (unten).

In diesen ist zu erkennen, dass die Protonierung ebenfalls eine Verschiebung von ca.  $40\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien zur Folge hat. Statt einer Bande bei  $2083\text{ cm}^{-1}$ , wie sie für die Reaktionen mit den Iodido-Liganden beobachtet werden konnte, ist in diesem Fall eine Bande bei  $1992\text{ cm}^{-1}$  detektiert worden. Diese deutet auf eine mesomere Stabilisierung der positiven Ladung zwischen Metall und Ligand hin. Diese Verbindung ist sehr stabil und wandelt sich nur langsam über mehrere Tage um, was eine Verschiebung der CO-Valenzschwingung hin zu  $1944\text{ cm}^{-1}$  zur Folge hat. Trotzdem konnte die Identität dieser Verbindung nicht aufgeklärt werden. Auffällig ist, dass die Bande bei  $1976\text{ cm}^{-1}$  eine deutliche Schulter aufweist. Ein solches Profil lässt sich mit zwei Gaußkurven annähern, welche ihre Maxima bei  $1971\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1997\text{ cm}^{-1}$  besitzen. Der Grund für diese überlagerten Banden sind zwei Isomere, die nach der Protonierung des Komplexes entstehen, da diese sowohl am Phosphan ( $\nu_{\text{CO}} = 1971\text{ cm}^{-1}$ ), als auch am Cyanido-Liganden

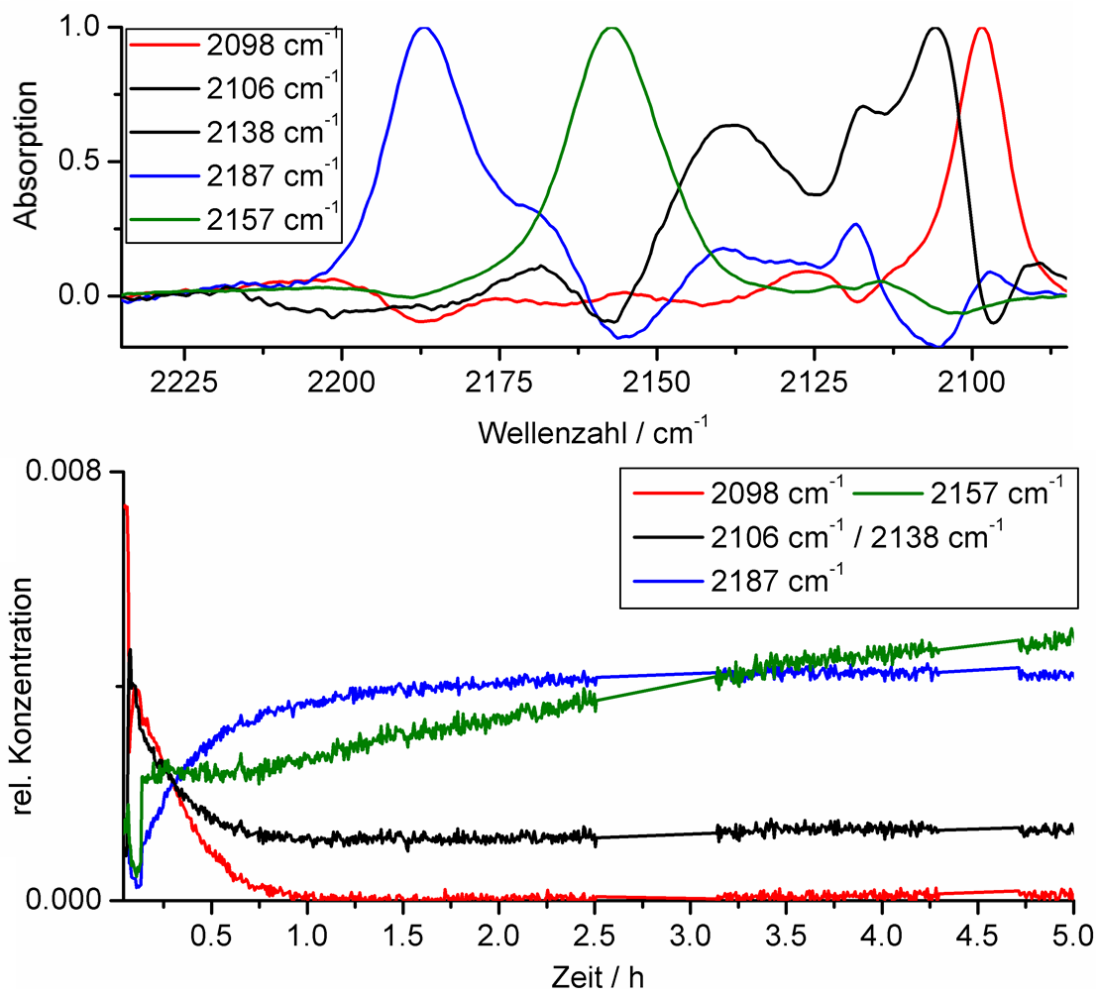
( $\nu_{\text{CO}} = 1997 \text{ cm}^{-1}$ ) erfolgen kann (**Abbildung 31**). DACHTLER konnte in seiner Dissertation zeigen, dass bei der Umsetzung von  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(BnSCCSBn)}\}]$  ( $\text{Tp}' = \text{Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat}$ ) mit der Lewis-Säure  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  diese an den Cyanido-Liganden bindet.<sup>[153]</sup> TEMPLETON hat die Auswirkung einer Protonierung des Komplexes  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(HCCH)}\}]$  mit HOTf untersucht und einen Anstieg um  $20 \text{ cm}^{-1}$  für die CN-Valenzschwingung gefunden. Die CO-Valenzschwingung erhöhte sich im Mittel um  $35 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[99]</sup> In diese Bild passen auch die Beobachtungen für H-6<sup>+</sup>. Durch die Protonierung ist die Erhöhung der CO- und CN-Valenzschwingungen ( $\Delta\nu_{\text{CO}} = 26 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{\text{CN}} = 32 \text{ cm}^{-1}$ ) ähnlich gleichmäßig, wie bei der Protonierung von  $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\{\eta^2\text{-(HCCH)}\}]$ .



**Abbildung 31** Das Profil der Bande von H-6<sup>+</sup> bei  $1976 \text{ cm}^{-1}$  wurde mit zwei Gaußkurven angenähert. Den Banden bei  $1971 \text{ cm}^{-1}$  und  $1997 \text{ cm}^{-1}$  können den beiden Isomeren von H-6<sup>+</sup> zugeordnet werden.

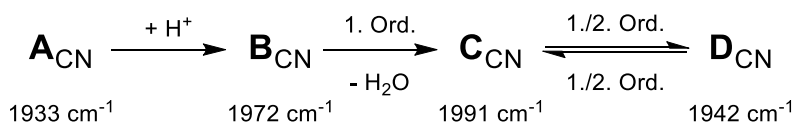
Bei der separaten Auswertung des Bereichs um  $2150 \text{ cm}^{-1}$  konnte für jede Bande im CO-Bereich eine korrespondierende Bande im CN-Bereich gefunden werden. Analog zu der breiten Bande bei  $1976 \text{ cm}^{-1}$  wurden zwei korrespondierende, separate Banden bei  $2106 \text{ cm}^{-1}$  und  $2187 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Dies unterstützt die Vermutung, dass die Protonierung von **6** an zwei unterschiedlichen Stellen im Komplex erfolgte. Ob es zwischen den beiden Isomeren eine signifikante Gleichgewichtsreaktion gibt, konnte aus den vorhandenen Daten nicht geklärt werden. Aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses sind aus den Konzentrations-Zeit-Profilen nur Trends zu erkennen, die sich aber mit denen aus der Analyse des CO-Bereiches decken (**Abbildung 32**).

Letztendlich bleibt festzustellen, dass eine Bande um  $2080 \text{ cm}^{-1}$ , die zu einer  $\text{W}^{\text{III}}$ -Spezies passt, auf Grund des veränderten Oxidationspotenzials nicht beobachtet wurde. Somit ist ein vollständiger intramolekularer Elektronentransfer vom Metall zum Liganden unterbunden worden.



**Abbildung 32** Normierte Reinkomponentenspektren des Bereichs der CN-Valenzschwingung (oben) und korrespondierenden Konzentrations-Zeit-Profile (unten) aus der Reaktion von **6** mit JUTZI-Säure zu **11**<sup>+</sup> durch die Auswertung mit PGA. Farbzugehörigkeit entspricht der in **Abbildung 30**.

Für den Bereich der CO-Valenzschwingung wurde nach der Analyse mit PGA eine kinetische Modellanpassung durchgeführt. Dafür wurde ein linearer Reaktionsmechanismus verwendet (**Schema 30**). Im Gegensatz zu der Reaktion von **5c** mit JUTZI-Säure wurde kein *dead-end*, sondern ein langsames Gleichgewicht zwischen **C<sub>CN</sub>** und **D<sub>CN</sub>** festgestellt. Aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit kann die Ordnung des Gleichgewichts nicht eindeutig bestimmt werden. Die Verwendung einer Reaktionsordnung 1. oder 2. Ordnung hat keine signifikanten Auswirkungen auf das Ergebnis der Reinkomponentenzerlegung.

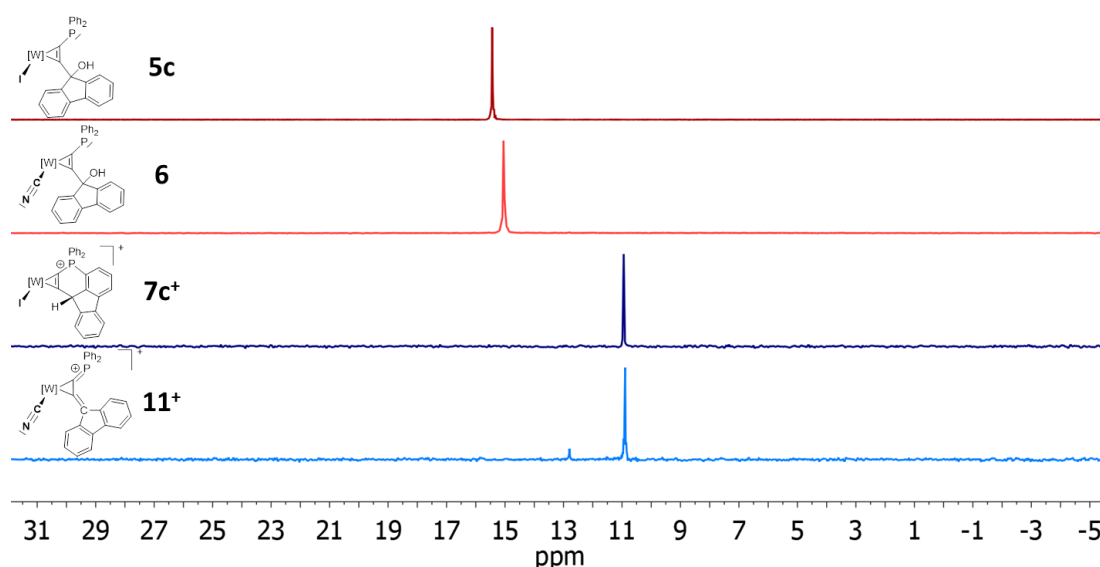


**Schema 30** Ergebnis der kinetischen Modellanpassung aus der Reaktion von **6** mit JUTZI-Säure. Die Reaktionsordnung für das Gleichgewicht zwischen **C<sub>CN</sub>** und **D<sub>CN</sub>** kann nicht eindeutig bestimmt werden.

Zur Untersuchung auf eine mögliche FLP-typische Reaktivität wurde eine grüne Lösung von **6** mit JUTZI-SÄURE versetzt und IR-spektroskopisch verfolgt. Die Lösung änderte ihre Farbe von grün nach rot-braun. Nachdem das Edukt vollständig zum Intermediat **C<sub>CN</sub>** (Banden bei 1992 cm<sup>-1</sup>, 2187 cm<sup>-1</sup>) reagiert ist, wurden aus einem Teil der Probe zusätzlich NMR-Spektren aufgenommen. Der andere Teil der Lösung wurde unter einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre von 50 bar für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Spaltung von H<sub>2</sub> bei Raumtemperatur durch B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und einem sterisch anspruchsvollem Phosphan gilt als Meilenstein der FLP-Chemie.<sup>[5,9]</sup> Entsprechend sollte ein intramolekulares FLP aus einem Phosphan und einem Carbenium eine ähnliche Reaktivität aufweisen. Nach Abschluss der Reaktion wurden weder im IR- noch im NMR-Spektrum Änderungen gemessen, die nicht auch in der Vergleichsprobe ohne Einwirkung von H<sub>2</sub> beobachtet worden sind. Es wurde ebenfalls auch kein Dublett im protonengekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren detektiert, welches ein Indikator für die Spaltung von H<sub>2</sub> gewesen wäre. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Intermediat **C<sub>CN</sub>** keine bzw. wenig ausgeprägte FLP-Eigenschaften aufweist. Eine strukturelle Charakterisierung der Produkte **C<sub>CN</sub>** und **D<sub>CN</sub>** gelang nicht.

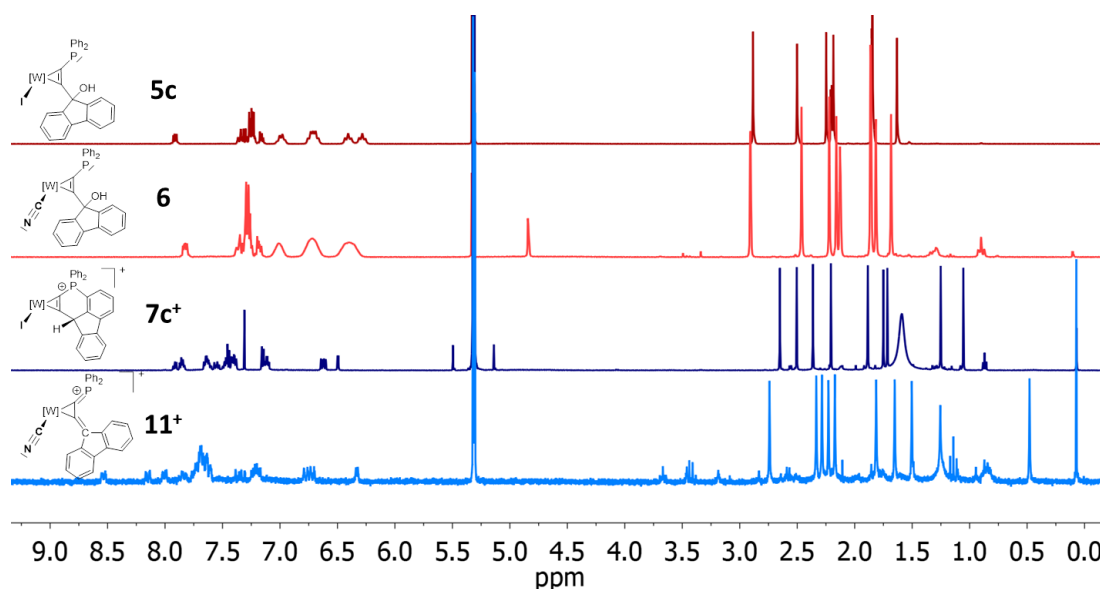
### Mögliche Struktur des Reaktionsproduktes von **6** mit JUTZI-Säure

Im Folgenden wird die mögliche Struktur von **C<sub>CN</sub>** und **D<sub>CN</sub>** diskutiert, welche mit **11-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** und **12-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** bezeichnet werden. Für die Verbindung **12-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** sind auf Grund des sehr langsamen Gleichgewichts im Vergleich zu **11-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** weniger analytische Daten vorhanden. Beim Vergleich der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktion **5c** zu **7c<sup>+</sup>** und **6** zu **11<sup>+</sup>** fallen die geringen Unterschiede zwischen den Edukten und den Produkten auf (**Abbildung 33**). Dies lässt ein vergleichbares Produkt von **7c<sup>+</sup>** und **11<sup>+</sup>** möglich erscheinen. Beim Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen zeigt sich ein anderes Bild.



**Abbildung 33**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5c** (15.4 ppm) und **6** (15.0 ppm) sowie deren korrespondierenden Produkten **7c<sup>+</sup>** (10.9 ppm) und **11<sup>+</sup>** (10.9 ppm) nach der Umsetzung mit JUTZI-Säure. Im untersten Spektrum ist das Signal von **12<sup>+</sup>** bei 12.8 ppm zu erkennen.

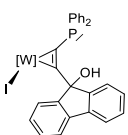
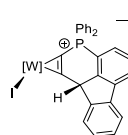
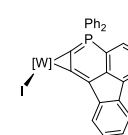
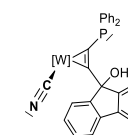
Die Spektren von **5c** und **6** zeigen den geringe Einfluss durch den Austausch des Co-Liganden am Metallzentrum (**Abbildung 34**). Lediglich das Proton der Hydroxylgruppe ist deutlich verschoben. Während für **5c** die entsprechende Resonanz bei 5.33 ppm zu finden ist, liegt sie für **6** bei 4.80 ppm. Der Unterschied der beiden Verbindungen wird nach der Umsetzung mit JUTZI-Säure klar. Hier unterscheidet sich das Spektrum von **11<sup>+</sup>**, klar zu dem von **7c<sup>+</sup>**. Nicht nur die Resonanzen der Methylgruppen des Tp\*-Liganden sind deutlich verschoben, sondern auch die Signale im Aromatenbereich unterscheiden sich unverkennbar von **7c<sup>+</sup>**. Vermutlich hat das erhöhte Oxidationspotenzial nicht nur eine Oxidation des Metallzentrums, sondern auch eine intramolekulare Zyklisierung verhindert. Zu erkennen ist dies am Proton des  $\alpha$ -Kohlenstoff des Alkins, welches als Singulett bei 7.24 ppm in Verbindung **7c<sup>+</sup>** detektiert wurde und im Spektrum von **11<sup>+</sup>** fehlt.



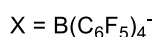
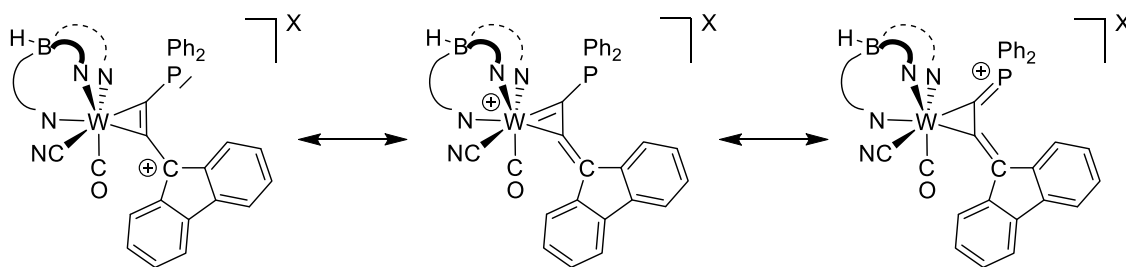
**Abbildung 34** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **5c** und **6** sowie deren korrespondierenden Produkten **7c<sup>+</sup>** und **11<sup>+</sup>** nach der Umsetzung mit JUTZI-Säure. Das Spektrum von **11<sup>+</sup>** wurde direkt aus dem Reaktionsgemisch erhalten.

Während die NMR-Daten kaum Aufschluss über die elektronische Struktur des Komplexes liefern, geben die Banden der CO-Valenzschwingung deutliche Hinweise auf das mögliche Produkt (**Tabelle 4**). Die Bande von **11<sup>+</sup>** bei 1991 cm<sup>-1</sup> hat keine vergleichbare Bande im gesamten Reaktionsverlauf von **5c** zu **7c<sup>+</sup>** (vgl. **Abbildung 21**, S. 36). Die Ladung am Wolframzentrum ist folglich deutlich reduziert, aber es handelt sich nicht um eine vollständige Reduktion. Die fehlende Reaktivität gegenüber H<sub>2</sub> macht das Vorhandensein eines Carbeniumzentrums in der Struktur unwahrscheinlich. Stattdessen ist es möglich, dass die Ladung des kationischen Komplexes über das Wolfram- und das Phosphoratom verteilt ist. Das dies trotzdem keine relevante Auswirkung auf das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum hat, ist nur auf den ersten Blick überraschend, da alle untersuchten Komplexe mit einer Formalladung am Phosphor keine signifikanten Verschiebung im Vergleich zu den neutralen Komplexen aufweisen. So ist für den Phosphoniumalkinokomplex **7c<sup>+</sup>** trotz der Formalladung am Phosphor keine deutliche Verschiebung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu beobachten. Stattdessen ist diese nahezu identisch mit der Resonanz des neutralen η<sup>2</sup>-λ<sup>5</sup>-Phosphinyn-komplex **10**. Eine Protonierung des Phosphans **5c** führt zu H-**5c<sup>+</sup>** mit einer hochfeldverschobenen Resonanz bei -2.3 ppm. Die CO-Valenzschwingung für **12<sup>+</sup>** ist im Vergleich zu **11<sup>+</sup>** mit 1942 cm<sup>-1</sup> deutlich zu niedrigeren Energien verschoben. Folglich ist die Ladung stärker im Liganden verteilt und weniger am Wolfram lokalisiert.

**Tabelle 4** Vergleich ausgewählter IR- und NMR-Daten. [W] = Tp\*(CO)W

Spektroskopische Daten	 <b>5c</b>	 <b>7c<sup>+</sup></b>	 <b>10</b>	 <b>6</b>	<b>C<sub>CN</sub> / 11<sup>+</sup></b>	<b>D<sub>CN</sub>/12<sup>+</sup></b>
CO-Bande (cm <sup>-1</sup> )	1923	1976	1906	1933	1991	1942
CN-Bande (cm <sup>-1</sup> )	--	--	--	2098	2187	2157
<sup>31</sup> P-NMR (ppm)	15.4	10.9	12.9	15.0	10.9	12.8

Die Resonanzstruktur von **11**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> mit dem größten Anteil ist mittig in **Schema 31** gezeigt. Dabei handelt es sich um ein Carbenium, bei dem die positive Ladung über das Wolframzentrum mesomeristabilisiert ist. Darauf weist die CO-Valenzschwingung von 1991 cm<sup>-1</sup> hin. In geringen Anteilen ist aber auch eine Phosphonium (re.) als Grenzstruktur denkbar.

**Schema 31** Mögliche mesomere Grenzstrukturen von Verbindung **11**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Die mittlere Struktur hat den größten Anteil.

Die Ergebnisse deuten für das Gleichgewicht zwischen **11<sup>+</sup>** und **12<sup>+</sup>** auf eine Dimerisierungsreaktion hin. Diese Annahme wird auch durch EPR-Untersuchungen für die Reaktion von **5c** zu **7c<sup>+</sup>** gestützt. Die analytischen Daten stehen nicht im Widerspruch zu einer intermediären Dimerisierung.

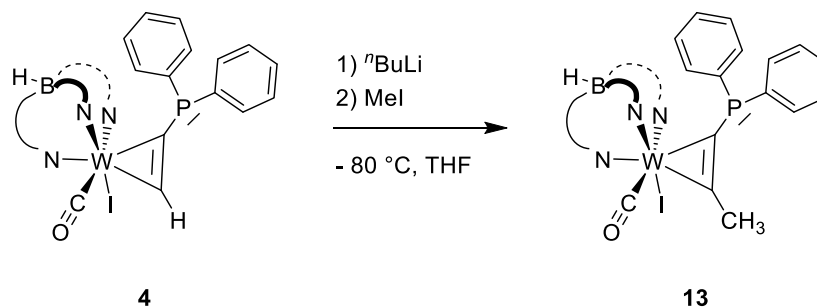
### 3.5. α-C,P-SUBSTITUIERTE ALKINE IN POLYNUKLEAREN KOMPLEXEN

Das Ziel dieser Arbeit war sowohl die Synthese und Untersuchung von Alkinkomplexen mit einem Carbeniumzentrum in α-Position, als auch das entsprechende System mit gegensätzlicher Ladung, einem Carbanion als potentiellen Donor. Dies sollte die Darstellung von polynuklearen Komplexen ermöglichen, bei dem der Alkinkomplex als chelatartiger Ligand mit P,C-Donoren fungiert. Im Arbeitskreis SEIDEL sind bisher polynukleare Komplexe mit S,N-[62,63] und S,S-Donoren[56], sowie P,S-[64,65] und P,P-Donoren[66,67] erfolgreich synthetisiert und untersucht worden.



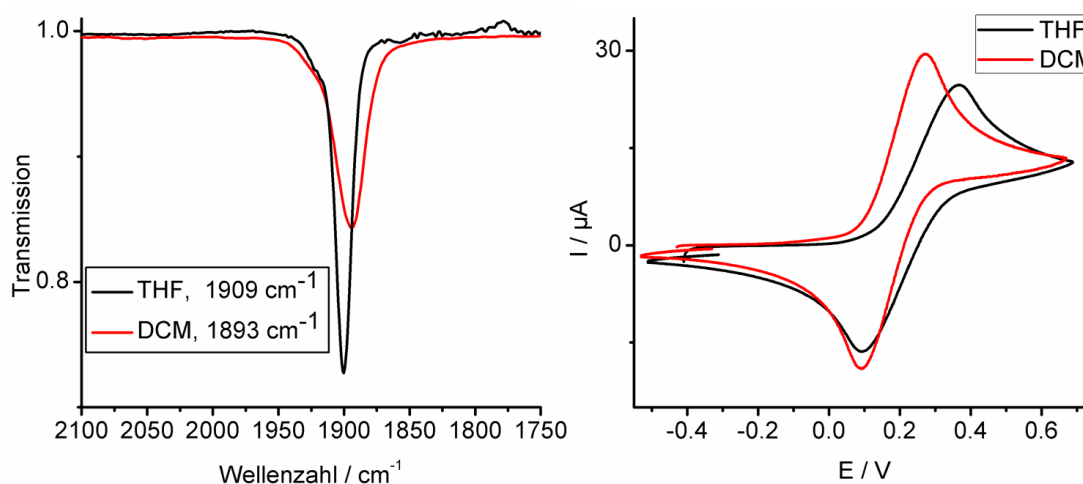
### 3.5.1. Synthese eines Phosphanylpropin-Komplexes

Um ein Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Position einzuführen, wurde Verbindung **4** mit  $n\text{BuLi}$  bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  am Alkin deprotoniert und anschließend mit MeI methyliert (**Schema 32**). Nach dem Auftauen im Kühlbad konnte die Zielverbindung **13** als grüner Feststoff in Ausbeuten von über 90 % erhalten werden.



**Schema 32** Synthese des  $\eta^2$ -C,C'-Phosphanylpropin-Komplexes **13** aus Verbindung **4**.

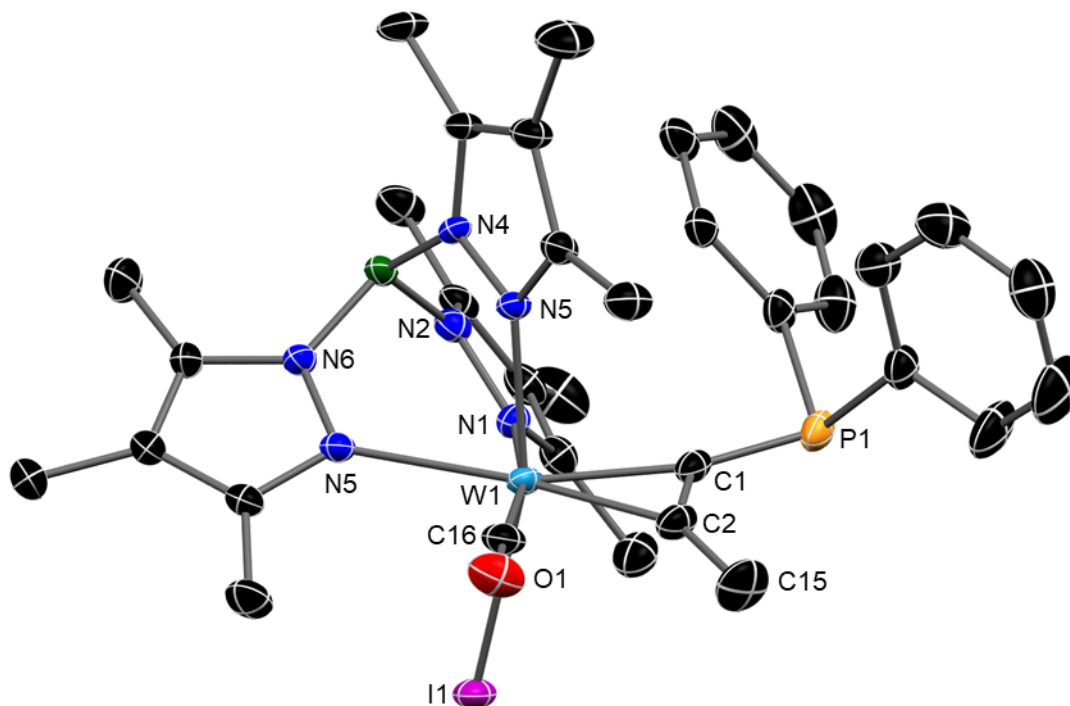
Durch die Methylierung verschiebt sich die CO-Schwingung im IR-Spektrum in THF um  $8\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien auf  $1909\text{ cm}^{-1}$ . Der Lösemiteleinfluss auf das IR-Spektrum ist bei dieser Verbindung besonders deutlich. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist die CO-Bande sogar bei  $1893\text{ cm}^{-1}$  zu finden (**Abbildung 35**).



**Abbildung 35** Lösemiteleinfluss auf das IR Spektrum und das CV von Verbindung **13**. ( $E_{1/2} = -0.23\text{ V}$  (THF) bzw.  $E_{1/2} = +0.18\text{ V}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gemessen bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )

Dieser Umstand hat auch Einfluss auf das Redoxpotenzial von Verbindung **13**. Wie sich im IR-Spektrum andeutet, ist das Wolframzentrum in THF elektronenärmer und somit schwerer zu oxidieren. Im Zyklovoltammogramm ist in THF ein reversibler Prozess bei  $0.23\text{ V}$  zu erkennen (**Abbildung 35**). In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist der gleiche Redoxprozess bereits bei  $0.18\text{ V}$  zu detektieren. Untersuchungen im Arbeitskreis SEIDEL an vergleichbaren Derivaten belegen einen Übergang von  $\text{W}^{\text{II}}$  zu  $\text{W}^{\text{III}}$ .<sup>[64,65,67]</sup>

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kommt es aufgrund der Methylierung zu einer geringfügigen Verschiebung von 18.5 ppm zu 16.5 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Signal der zusätzlichen Methylgruppe bei 3.10 ppm zu finden und damit stärker hochfeldverschoben als die Methylprotonen des  $\text{Tp}^*$ -Liganden. Es konnten sowohl blaue, als auch grüne Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 36**).



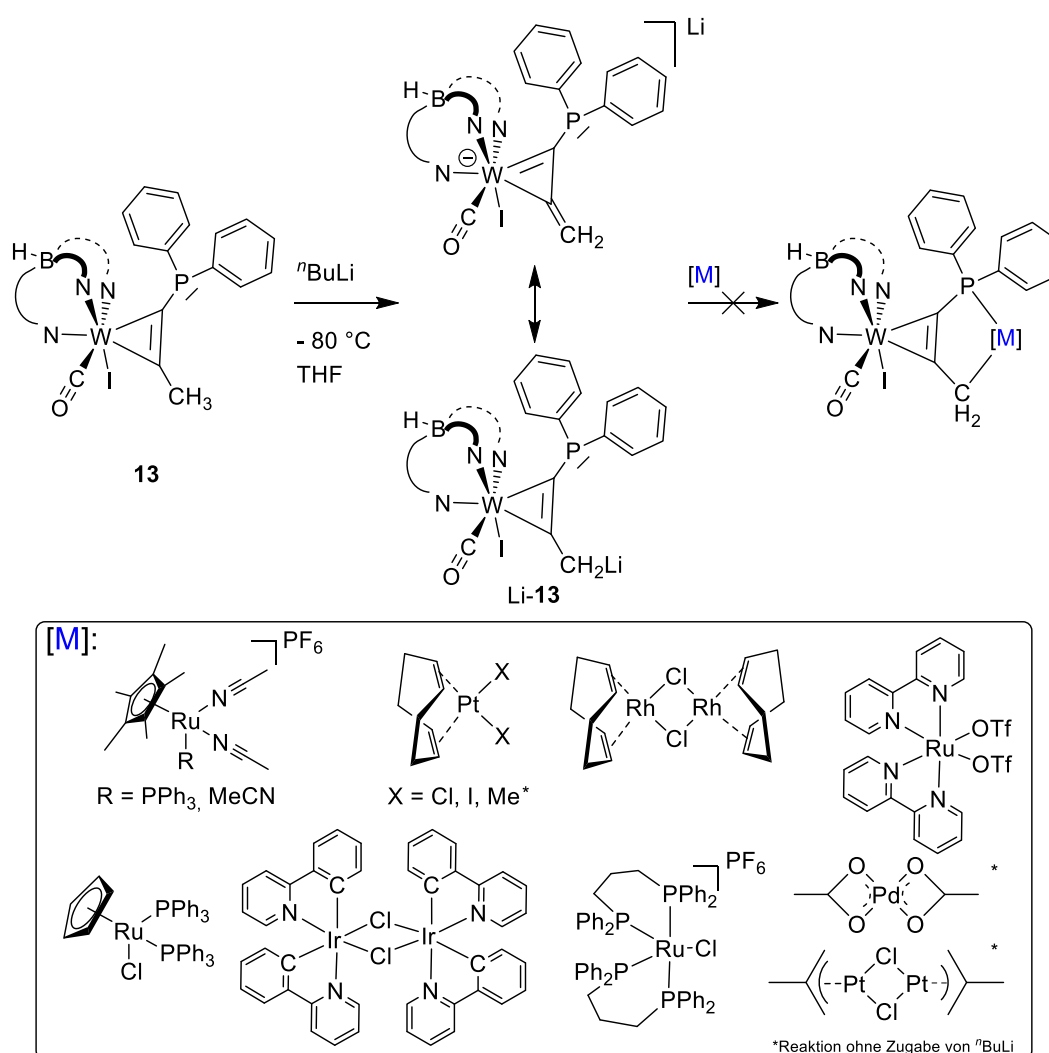
**Abbildung 36** Molekülstruktur von **13** ohne co-kristallisiertes Lösemittel. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-W1 2.246(3), N3-W1 2.163(3), N5-W1 2.257(3), W1-C16 1.950(5), W1-C1 2.040(4), W1-C2 2.043(4), C1-C2 1.317(6), C2-C15 1.495(6), P1-C3 1.825(5), P1-C9 1.842(4), P1-C1 1.794(5), C2-C1-P1 132.9(3), C1-C2-C15 139.4(5).

Es zeigte sich, dass die in Lösung grüne Verbindung im Feststoff mit co-kristallisiertem  $n$ Pentan und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  blau erscheint. Auf die Strukturparameter hat dieser Effekt allerdings keinen signifikanten Einfluss. Die Abhängigkeit von Farbe, CO-Valenzschwingung und Redoxpotenzial von der Art des Lösungsmittels unterstreicht die leichte Polarisierbarkeit von **13** und damit den weichen Charakter der Verbindung im Sinne von PEARSON.

### 3.5.2. Reaktivität gegenüber redoxaktiven Metallpräkursoren

Durch das Abwinkeln der Substituenten sollte Verbindung **13** nach der Deprotonierung an der Methylgruppe als Chelatligand gegenüber weiteren Metallen dienen können. In Anlehnung an eine Vorschrift von TEMPLETON *et al.* wurde **13** mit  $n\text{BuLi}$  deprotoniert, was eine intensive Rotfärbung zur Folge hatte.<sup>[100]</sup> Im Gegensatz zur Deprotonierung von **4**, wo die blaue Farbe des Acetylids nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, bleibt die rote Farbe auch bei Raumtemperatur erhalten. Gleichwohl gelang die Isolierung des roten Lithiumsalzes nicht.

Für die Synthese von dinuklearen Komplexen wurden bereits bei tiefen Temperaturen verschiedenste Metallpräkursoren der Gruppen 8 - 11 zugesetzt und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Jedoch konnte mit den Metallpräkursoren der Gruppe 8 - 10 keine eindeutige Reaktion mit einem klaren Hauptprodukt beobachtet werden (**Schema 33**). Auch das Erhitzen des Eduktes auf Siedetemperatur in THF über mehrere Tage in Gegenwart von (Cod)PtI<sub>2</sub> (Cod = 1,5-Cyclooctadien) oder CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl hatte auf diesen Befund keinen Einfluss. Ein Grund liegt vermutlich in der geringen Nukleophilie der deprotonierten Methylgruppe. Dies könnte auf die Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung über das Wolframzentrum zurückzuführen sein. Auch Metallpräkursoren mit interner Base, wie Palladium(II)-acetat oder Dimethylallylplatin(II) reagierten in der Siedehitze von THF nicht mit Verbindung **13**.

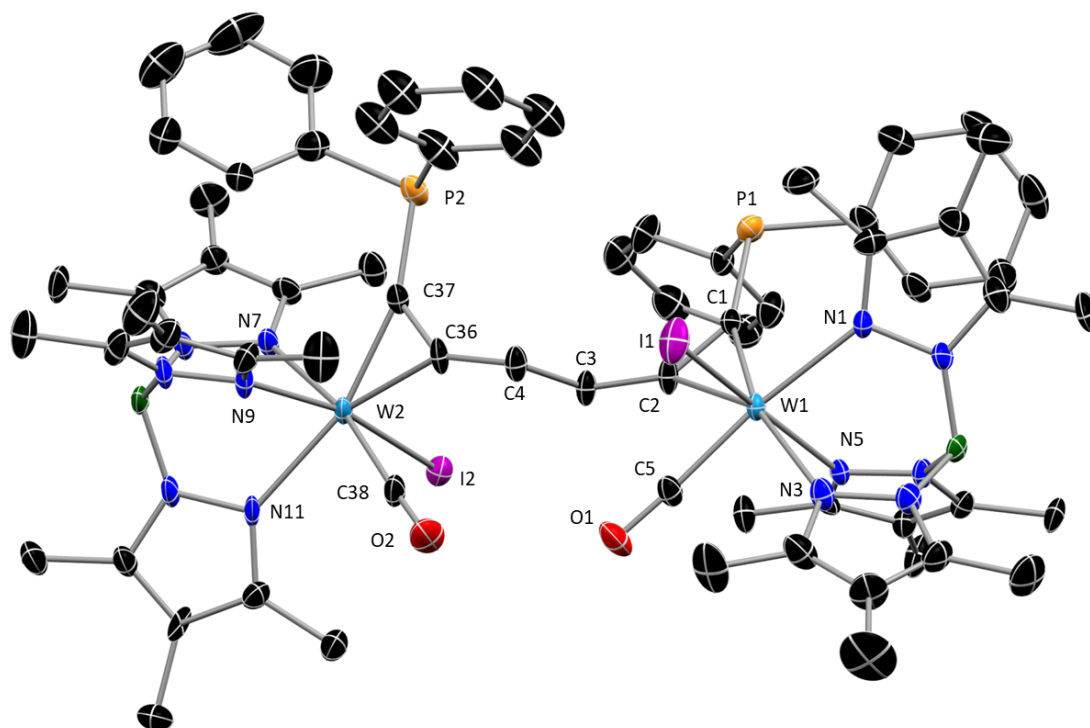


**Schema 33** Deprotonierung von **13** und Umsetzung mit Metallpräkursoren der Gruppe 9 - 10.

### Reaktion mit [(1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)<sub>2</sub>RuCl][PF<sub>6</sub>]

Bei der Umsetzung von **13** mit [(1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)<sub>2</sub>RuCl][PF<sub>6</sub>] konnte nach Abschluss der Reaktion eine neue Bande der CO-Valenzschwingung beobachtet werden. Während die Bande des Eduktes stark vom Lösemittel abhängig ist und bei 1893 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bzw. 1909 cm<sup>-1</sup> (THF) liegt, ist dies beim Produkt nicht der Fall. Hier ist die Bande in beiden Lösemitteln bei 1908 cm<sup>-1</sup> zu finden.

Durch Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur von **14** zweifelsfrei aufgeklärt werden. Entgegen der Erwartung hat sich kein Ruthenium-Wolfram-Komplex gebildet. Stattdessen kam es zu einer Dimerisierung des Eduktes (**Abbildung 37**).

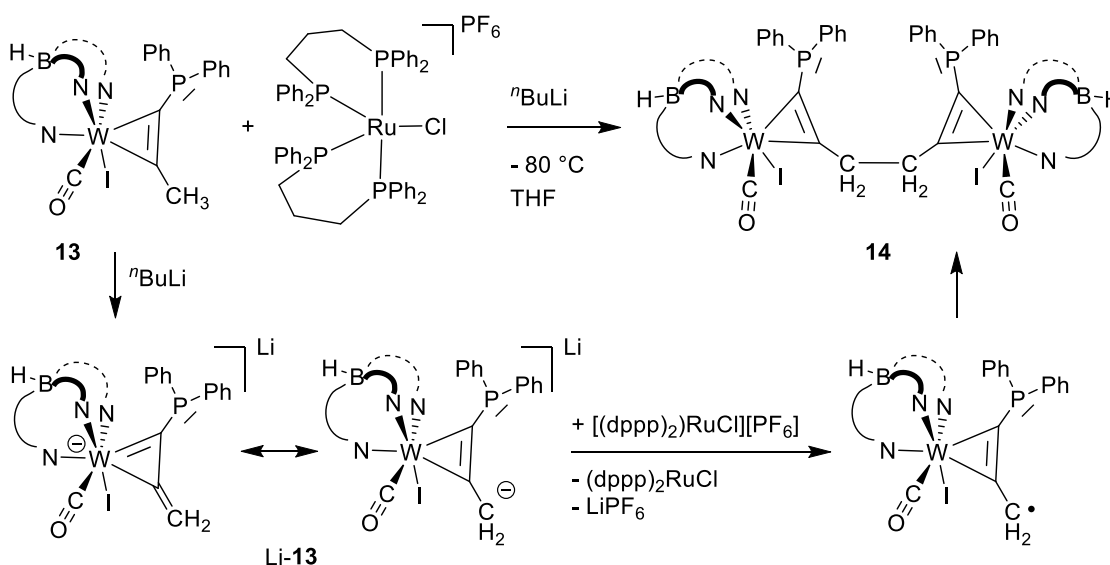


**Abbildung 37** Molekülstruktur im Kristall von **14** ohne co-kristallisiertes Lösemittel. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): W1-C1 2.042(8), W1-C2 2.062(8), W1-N5 2.167(6), W1-N1 2.242(7), W1-N3 2.244(7), C1-C2 1.343(11), C2-C3 1.469(11), C3-C4 1.544(12), C4-C36 1.476(11), W2-C36 2.057(8), W2-C37 2.034(8), W2-N9 2.176(7), W2-N7 2.241(7), W2-N11 2.242(8), P1-C1 1.787(9), P2-C37 1.787(9), C36-C37 1.334(12), W2-C38 1.961(9), C2-C1-P1 133.9(6), C1-C2-C3 138.9(8), C2-C3-C4 111.3(7), C36-C4-C3 107.1(7), C37-C36-C4 139.5(9), C36-C37-P2 132.9(7).

Die Bindungslängen der beiden kristallographisch unabhängigen [Tp\*W(CO)I] Einheiten unterscheiden sich nicht signifikant voneinander oder von den Bindungslängen in Edukt **13**. Die Bindung von C3-C4 entspricht mit 1.544(12) Å der Länge einer C-C-Einfachbindung. Auch die Winkel um C3 und C2 weichen nicht in relevanter Weise vom erwartbaren Tetraederwinkel von 109.5° ab. Die chiralen Wolframzentren weisen in **14** eine identische Konfiguration auf. Daher handelt es sich bei **14** um die *like*-Konfiguration. Da das Edukt **13** als Racemat eingesetzt wurde, wäre auch eine

unlike-Konfiguration denkbar. Diese konnten aber nicht isoliert werden. Die vier kristallografisch untersuchten Einkristalle entsprachen alle der *like*-Konfiguration.

Bei der Umsetzung von **13** mit  $[\{1,3\text{-Bis(diphenylphosphino)propan}\}_2\text{RuCl}][\text{PF}_6]$  kam es nach der Deprotonierung zu einer Oxidation von Li-**13** und zur Bildung eines formal neutralen  $\text{W}^{\text{I}}$ -Komplexes (**Schema 34**). Das ungepaarte Elektron ist teilweise auch am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Alkins lokalisiert, wodurch eine Dimerisierung durch C-C-Bindungsknüpfung zum dinuklearen Komplex **14** führt. Als Oxidationsmittel konnte der  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplex identifiziert werden. So gelang es aus der Reaktionslösung den  $\text{Ru}^{\text{I}}$ -Komplex  $[\{1,3\text{-Bis(diphenylphosphino)propan}\}_2\text{RuCl}]$  zu kristallisieren und mittels Einkristallstrukturanalyse die Konnektivität zu bestimmen.

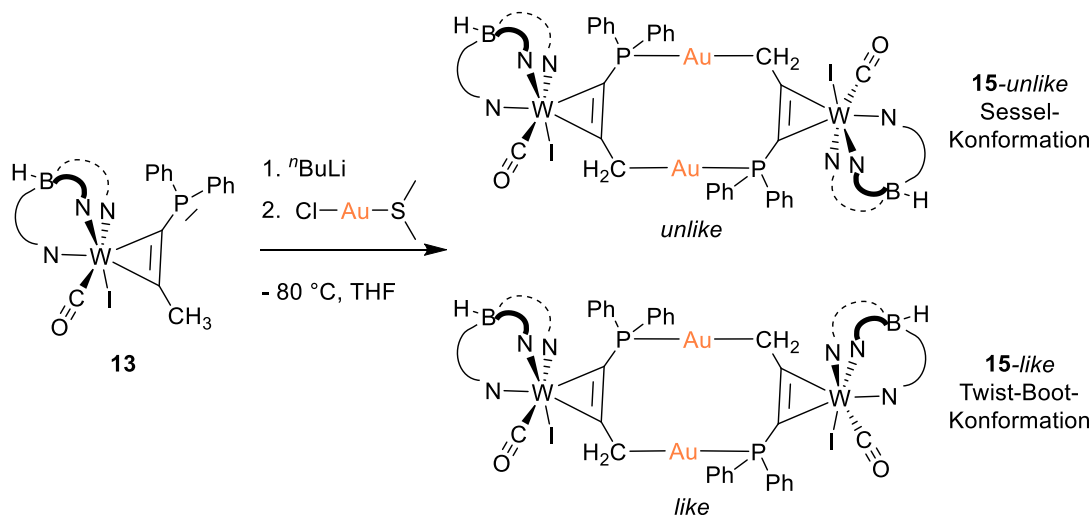


**Schema 34** Dimerisierung von **13** zu **14** durch Reduktion mittels  $[(\text{dppp})_2\text{RuCl}][\text{PF}_6]$  (Bis(diphenylphosphino)propan) nach erfolgter Deprotonierung.

### 3.5.3. Synthese eines tetranuklearen Gold-Wolfram-Komplexes

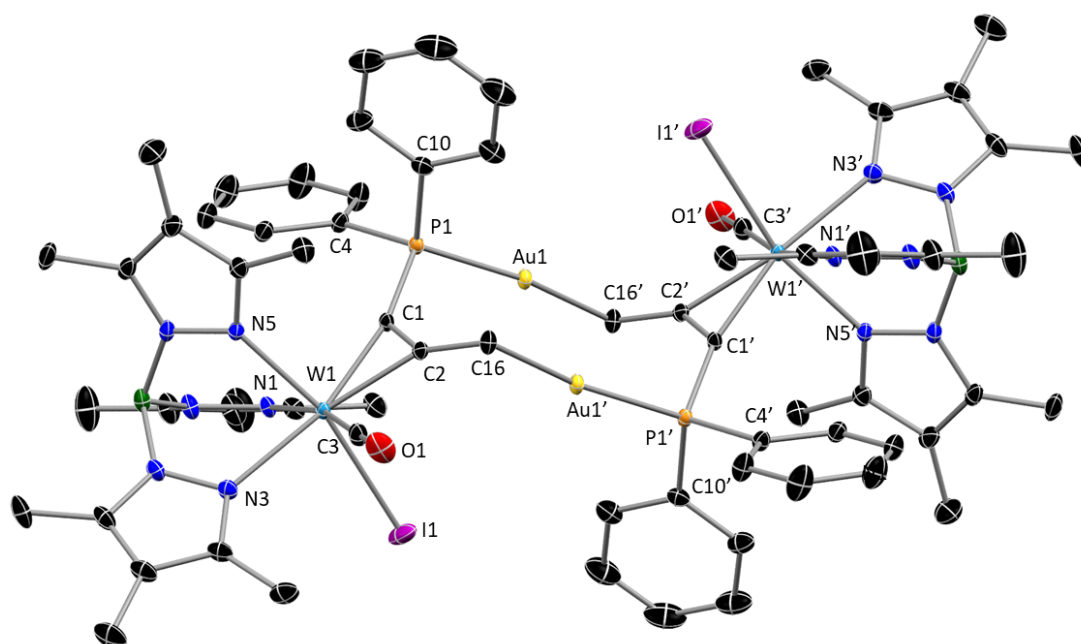
Im Gegensatz zu den untersuchten Metallpräkursoren der Gruppe 9 und 10 konnte mit dem Goldkomplex  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$  eine eindeutige Reaktion beobachtet werden. Bei der Einordnung der untersuchten Metallkomplexe hinsichtlich ihrer „Härte“ nach dem HSAB-Konzept von PEARSON fällt auf, dass es sich bei der eingesetzten  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Verbindung um ein besonders „weiches“ Metallzentrum handelt. Das spricht dafür, dass die Ladung am  $\alpha$ -Kohlenstoff über das am Alkin koordinierte Wolfram erheblich mesomeristabilisiert ist. Für die Synthese des polynuklearen Komplexes wurde Verbindung **13** mit  $n\text{BuLi}$  bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  deprotoniert und unter Ausschluss von Licht mit einer Lösung von  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$  versetzt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF wurde eine große Menge Lösemittel verwendet und in kleinen Portionen zugegeben, um ein Erwärmen der Reaktionslösung zu verhindern. Im IR-Spektrum des Rohproduktes konnte eine neue Bande bei  $1900\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurden allerdings sowohl bei  $46.3\text{ ppm}$ , als

auch bei 51.6 ppm jeweils ein Signal im Verhältnis 3:1 detektiert. Der Widerspruch des Auftretens von zwei unterschiedlichen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen bei einer einzigen CO-Valenzschwingung im IR konnte erst durch Röntgenstrukturanalyse gelöst werden. Es kam zur Bildung eines Isomerengemisches zweier tetranuklearen Gold-Wolfram-Komplexe (**15**), die beide isoliert werden konnten (**Schema 35**). Dabei werden zwei Wolframzentren über zwei Goldatome miteinander verbrückt.

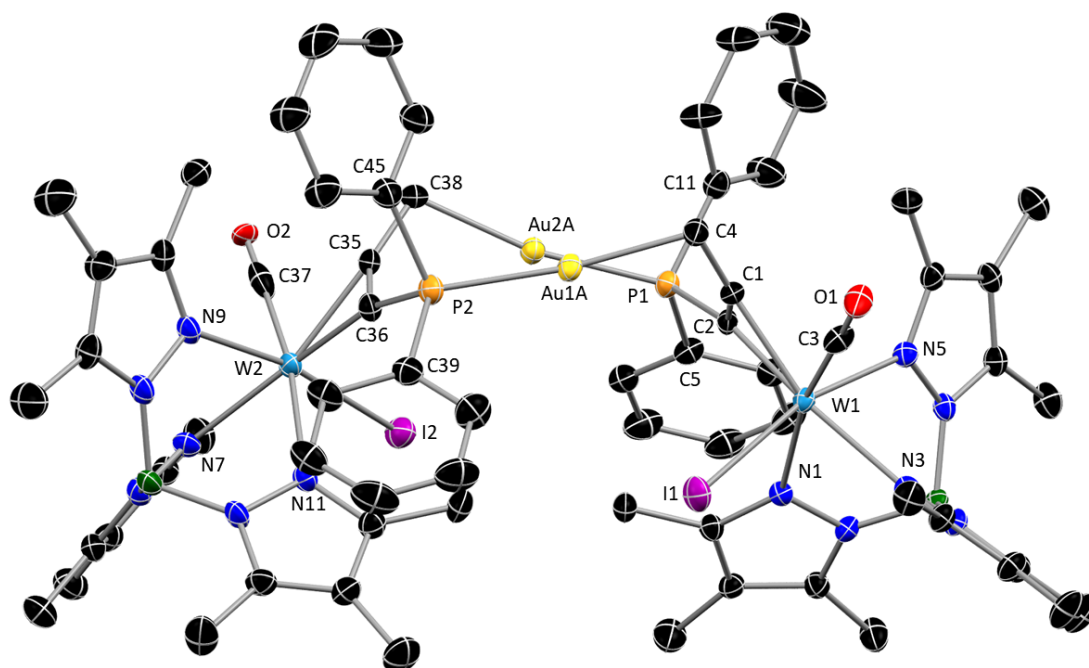


**Schema 35** Reaktion von **13** mit  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ . Es wurden das (*u*)-Isomer **15-unlike** und das (*l*)-Isomer **15-like** erhalten.

Da alle in dieser Arbeit untersuchten Wolfram-Alkinkomplexe ein chirales Metallzentrum aufweisen und immer als Isomerengemisch eingesetzt wurden, konnten zwei Diastereomere erhalten werden. In einem Fall sind beide Stereozentren gleich (*R,R* bzw. *S,S*) oder ungleich (*R,S* bzw. *S,R*) konfiguriert.<sup>[154]</sup> Folglich werden sie auch als *like* bzw. (*l*)-Isomer oder als *unlike* bzw. (*u*)-Isomer bezeichnet. Bei der in **Abbildung 38** gezeigten Molekülstruktur handelt es sich um die (*u*)-Struktur **15-unlike**. In Analogie zu den unterschiedlichen Konformationen des Cyclohexans lässt sich diese als eine Sessel-Konformation beschreiben. Dabei spannt sich der Sechsring über die Atome P1, C16 und W1, sowie P1', C16' und W1' auf. Die Bindungswinkel zwischen C16-Au1-P1 weichen mit lediglich  $170.5^\circ$  vom Idealwert  $180^\circ$  ab. Der Au-Au-Abstand von  $3.457\text{ \AA}$  schließt relevante attraktive Gold-Gold-Wechselwirkung aus.<sup>[155,156]</sup>



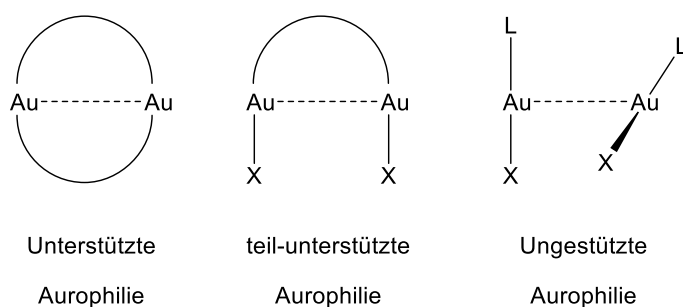
**Abbildung 38** Molekülstruktur im Kristall von **15-unlike** ohne co-kristallisiertes Lösemittel. Zwischen den beiden Goldatomen liegt kristallografisches Inversionszentrum. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Au1-C16 2.108(2), P1-Au1 2.2821(5), W1-C1 2.015(2), W1-C2 2.071(2), W1-C3 1.949(2), C1-C2 1.346(3), P1-C1 1.772(2), P1-C10 1.819(2), P1-C4 1.813(2), C2-C16 1.436(3), Au1-Au1' 3.457, C1-P1-Au1 108.83(7), C16-Au1-P1 170.56(6), C2-C1-P1 128.47(16), C1-C2-C16 140.5(2), C2-C16-Au1 105.80(14).



**Abbildung 39** Molekülstruktur im Kristall von **15-like** ohne co-kristallisiertes Lösemittel. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Au1A-C4 2.106(6), Au1A-P2 2.2842(15), Au1A-Au2A 3.2554(4), Au2A-C38 2.119(6), Au2A-P1 2.2793(14), W1-C3 1.953(6), W1-C2 2.013(5), W1-C1 2.073(5), W2-C37 1.983(8), W2-C36 2.003(6), W2-C35 2.080(6), C35-C36 1.321(8), C35-C38 1.426(8), C1-C2 1.322(8), C1-C4 1.440(7), P1-C2 1.787(6), P2-C36 1.786(6), C2-P1-Au2A 114.05(18), C35-C38-Au2A 103.3(4), C38-Au2A-P1 169.16(16), C4-Au1A-P2 171.87(15), C36-C35-C38 141.0(6), C35-C36-P2 127.5(5), C2-C1-C4 142.2(5), C1-C2-P1 129.6(4), C1-C4-Au1A 105.5(4).

Im Gegensatz zur Sessel-Konformation in **15-unlike** handelt es sich bei der (*I*)-Struktur in **15-like** um eine Twist-Boot-Konformation (**Abbildung 39**). Das zeigt sich in dem Torsionswinkel der Kohlenstoff-Goldbindung, welcher  $30^\circ$  beträgt. Ein entscheidender Unterschied zwischen beiden Strukturen ist die Distanz zwischen den beiden Goldatomen. Während in der Sessel-Struktur **15-unlike** der Abstand  $3.4573(5) \text{ \AA}$  beträgt, ist er in der Twist-Boot-Struktur **15-like** mit  $3.2554(5) \text{ \AA}$  deutlich kürzer. Attraktive Wechselwirkungen zwischen isolierten  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Atomen werden seit den 1970er Jahren in polynuklearen Goldkomplexen intensiv untersucht. Derartige Wechselwirkungen zweier  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Atome wurden im Festkörper erstmals 1988 durch Einkristallstrukturanalyse bewiesen.<sup>[157]</sup> Diese auffällige Eigenschaft des niedrigkoordinierten  $\text{Au}^{\text{I}}$ , führte zu dem Begriff der Auophilie, den SCHMIDBAUR 1988 erstmalig verwendete.<sup>[158]</sup> PYYKKÖ *et al.* haben drei Jahre später erstmals versucht durch theoretische Rechnungen diesen Effekt zu beschreiben<sup>[159]</sup> und die Berechnungsmethoden in der folgenden Zeit immer weiter optimiert.<sup>[160]</sup> Umfangreiche zusammenfassende Literatur über Goldchemie gibt es von SCHMIDBAUR,<sup>[161]</sup> LAGUNA<sup>[155]</sup> und PATAL.<sup>[162]</sup>

Liegt der Abstand zweier Goldatome in der Festkörperstruktur zwischen  $2.7 \text{ \AA}$  und  $3.3 \text{ \AA}$  wird dies allgemein hin als Auophilie bezeichnet.<sup>[155,156]</sup> Das steht auch im Einklang mit den von BONDİ tabellierten Van-der-Vaals-Radien, welche für Gold mit  $1.66 \text{ \AA}$  angegeben sind.<sup>[163]</sup> Somit wäre ein Abstand unter  $3.32 \text{ \AA}$  eine attraktive Wechselwirkung. Ein elegantes Beispiel sind die von BALCH *et al.* untersuchten langkettigen Bisphosphane, die über  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Einheiten durch Au-Au-Wechselwirkung zu polymeren Ketten mit einem Gold-Gold-Abstand zwischen  $3.031(1) \text{ \AA}$  und  $3.264(2) \text{ \AA}$  verknüpft sind.<sup>[164]</sup> Diese nicht-unterstützte Auophilie ist, neben der unterstützten und teil-unterstützten Auophilie, eine von drei Klassen in die sich polynukleare Goldkomplexe einteilen lassen (**Schema 36**).

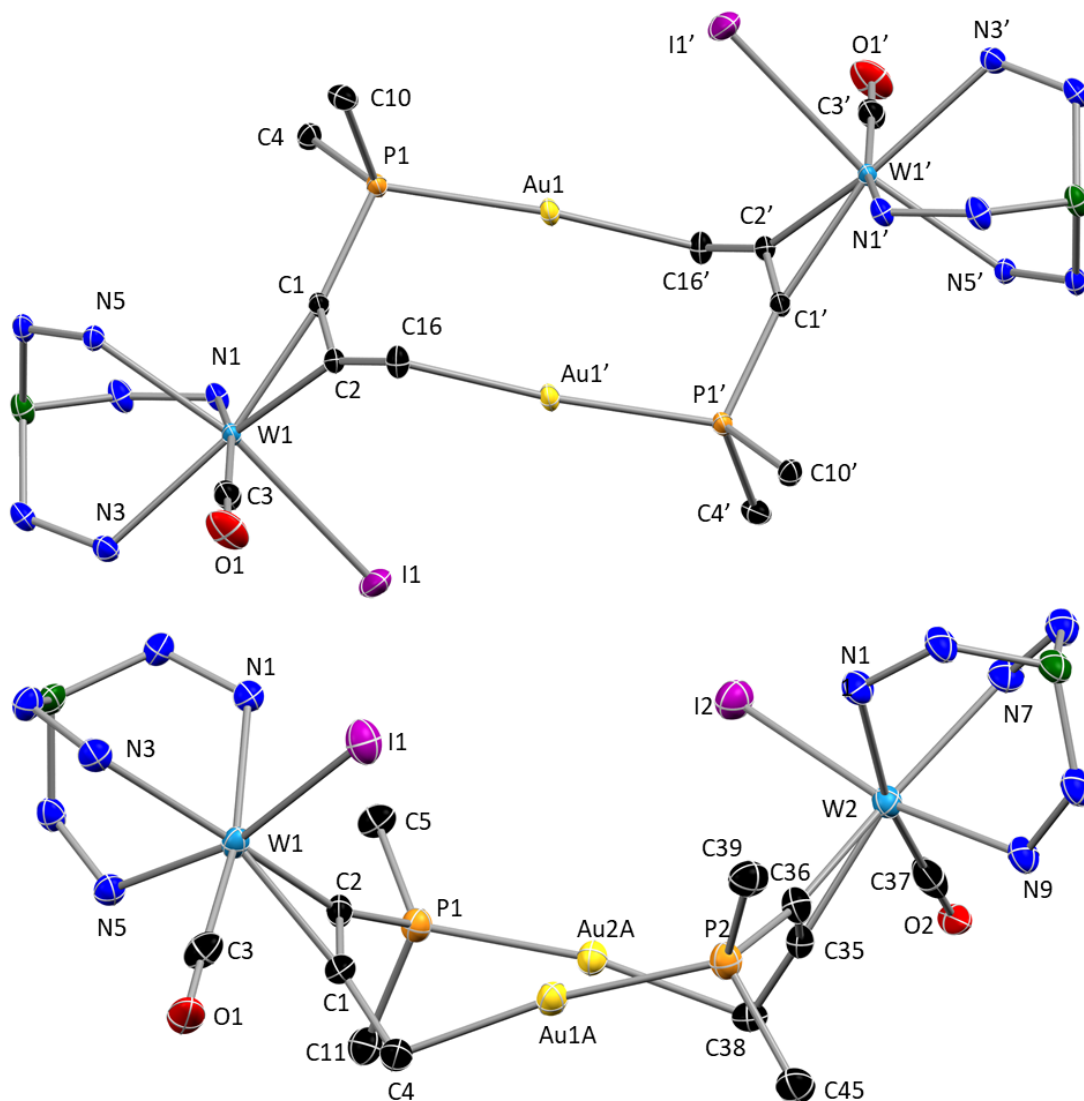


**Schema 36** Drei Klassen der Auophilie<sup>[165]</sup>

Dass die Grenze zur Auophilie nicht immer ganz scharf zu ziehen ist, zeigt der von SCHMIDBAUR *et al.* synthetisierte Komplex  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2](\text{AuCl})_2$  welcher über Gold-Gold-Wechselwirkung zu polymeren Ketten verknüpft ist.<sup>[166]</sup> Der Abstand der Goldatome beträgt dabei  $3.323(1) \text{ \AA}$ .



Obwohl Verbindung **15-unlike** und **15-like** die Voraussetzung für eine unterstützte Auophilie mitbringen ist diese nur in Komplex **15-like** zu finden. Da die Strukturen sowohl aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ Pentan, als auch aus THF/ $n$ Pentan kristallisieren scheint es sich dabei nicht um eine lösungsmittelabhängige Festkörpermodifikation zu handeln. Lediglich die Konfiguration am Wolframzentrum beeinflusst das Auftreten von auophilen Wechselwirkungen. Die Folgen wirken sich auch auf weitere Strukturparameter aus (**Tabelle 5**). In beiden Strukturen betragen die Winkel um die Goldatome jeweils ungefähr  $170^\circ$ . Lediglich in Komplex **15-like** können auophile Wechselwirkungen auftreten.



**Abbildung 40** Vergleich der Sessel-Struktur **15-unlike** (oben) und der Twist-Boot-Struktur **15-like** (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Heteroatome des  $\text{Tp}^*$ -Ligand dargestellt.

Dies wird insbesondere beim Vergleich des Au-Au-Abstandes von  $3.2554(5) \text{ \AA}$  zu den deutlich größeren Abständen zwischen P1-C4 mit  $3.636 \text{ \AA}$  und P2-C38 mit  $3.562 \text{ \AA}$  deutlich.

Außerdem verkürzt sich die Bindung vom Phosphor zum Alkin leicht von 1.794(5) in **13** zu 1.772(2) in Komplex **15-unlike**. Im Gegensatz dazu sind im Twist-Boot-Komplex **15-like** jeweils die Abstände von nur einem Phenylring zum Phosphor verkürzt (P1-C39 1.801(6) Å, P1-C5 1.804(6) Å), während sich die Bindung zum Alkin nicht signifikant verändert. Augenscheinlich ist hauptsächlich die Wechselwirkung der Goldatome dafür verantwortlich. Ein weiterer Unterschied zwischen den Derivaten **15-unlike** und **15-like** ist die Länge der Alkinbindung. Im Fall der Twist-Boot-Verbindung **15-like** liegt keine Änderung zum Edukt **13** vor. In Verbindung **15-unlike** ist die Alkinbindung mit 1.346(3) Å länger als im Komplex **13** mit 1.317(6) Å. Obwohl der Propin-P-Au-Zyklus innerhalb der beiden Komplexe eine andere Geometrie aufweist, unterscheiden sich die Winkel in beiden Stereoisomeren nicht in relevanter Weise.

**Tabelle 5** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **15-unlike** und **15-like**.

Bindung	Komplex <b>15-unlike</b> <sup>[a]</sup>	Bindung <sup>[b]</sup>	Komplex <b>15-like</b> <sup>[a]</sup>	Bindung <sup>[c]</sup>	Komplex <b>15-like</b> <sup>[a]</sup>
Au1 - Au1'	3.457	Au1A - Au2A	3.2554(4)	Au1A-Au2A	3.2554(4)
P1 - C16	3.590	P1 - C4	3.636	P2 - C38	3.562
Au1 - C16	2.108(2)	Au1A-C4	2.106(6)	Au2A - C38	2.119(6)
P1 - Au1	2.2821(5)	Au2A - P1	2.2793(14)	Au1A - P2	2.2842(15)
W1 - C1	2.015(2)	W1 - C2	2.013(5)	W2 - C36	2.003(6)
W1 - C2	2.071(2)	W1 - C1	2.073(5)	W2 - C35	2.080(6)
C1 - C2	1.346(3)	C1 - C2	1.322(8)	C35 - C36	1.321(8)
C2 - C16	1.436(3)	C1 - C4	1.440(7)	C35 - C38	1.426(8)
P1 - C1	1.772(2)	P1 - C2	1.787(6)	P2 - C36	1.786(6)
P1 - <b>C4</b>	1.813(2)	P1 - <b>C5</b>	1.804(6)	P2 - <b>C39</b>	1.801(6)
P1 - C10	1.819(2)	P1 - C11	1.839(6)	P2 - C45	1.828(6)
C2-C16-Au1	105.80(14)	C1-C4-Au1A	105.5(4)	C35-C38-Au2A	103.3(4)
C16-Au1-P1	170.56(6)	C4-Au1A-P2	171.87(15)	C38-Au2A-P1	169.16(16)
C1-C2-C16	140.5(2)	C2-C1-C4	142.2(5)	C36-C35-C38	141.0(6)
C2-C1-P1	128.47(16)	C35-C36-P2	127.5(5)	C1-C2-P1	129.6(4)

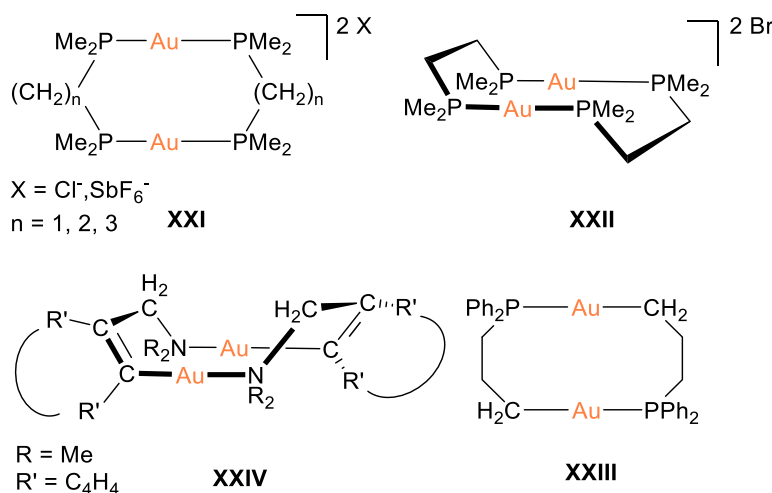
[a] Abstand [Å] / Winkel [°]

[b] Bindungen und Winkel um W1 und Au1A

[c] Bindungen und Winkel um W2 und Au2A

Ähnliche Strukturen sind in der Literatur besonders mit verbrückenden Bisphosphanen untersucht worden. Beispielsweise studierten LUDWIG und MEYER die chromophoren Eigenschaften von Derivaten der Verbindung **XXI** und die Fragestellung in wie weit die Brückengröße und das Gegenion darauf Einfluss nehmen (**Schema 37**). Untersuchungen zur genauen Konformation und möglichen Aurophilie wurden nicht durchgeführt.<sup>[167]</sup> Für die Verbindung **XXII** wurde dies von JAW *et al.* nachgeholt, die eine Sesselkonformation mit

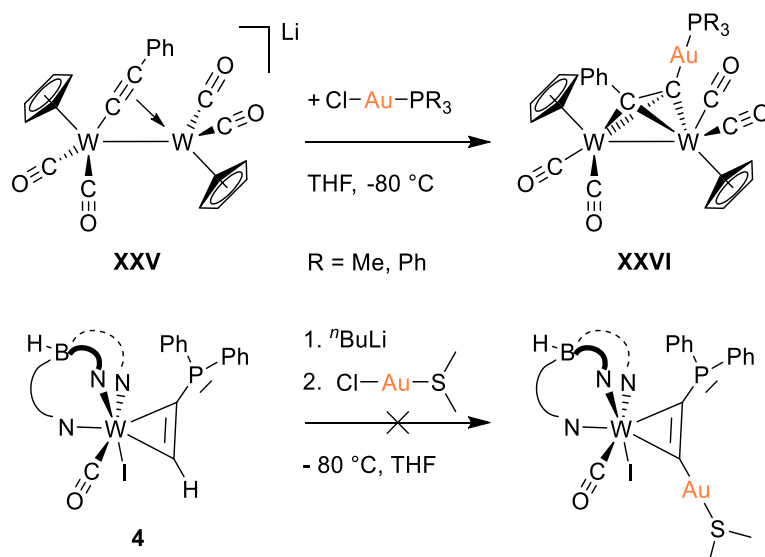
einem Au-Au-Bindungsabstand von 3.023(1) Å im Festkörper nachwiesen.<sup>[168]</sup> Für den dinuklearen Goldkomplex **XXIV** haben KOTEN *et al.* eine Sessel und eine Boot-Konformation diskutiert.<sup>[169]</sup> Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen konnte eine Boot-Konformation als bevorzugte Form nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur kommt es durch pyramidale Inversion an den Stickstoffzentren zu einem Gleichgewicht zwischen der Boot- und der Sessel-Konformation. Auch in diesem Fall konnte der Au-Au-Abstand nicht durch Röntgenstrukturanalytik untersucht werden. Ähnlich verhält es sich mit dem von BOERSMA *et al.* veröffentlichten Komplex **XXIII**. Auch in diesem Fall liegen nur NMR-spektroskopische Daten vor. Neben dem Vergleich mit bekannten Verbindungen wurde vor allem die  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung betrachtet. Dabei wurde sowohl eine  $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung, als auch eine  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung über die Au-P-Bindung diskutiert.<sup>[170]</sup> So weit bekannt ist es bisher noch nicht gelungen sowohl eine stabile Sessel-, als auch Boot-Konformation eines verbrückten, dinuklearen Goldkomplex kristallografisch zu untersuchen. Lediglich für Verbindung **XXIV** konnten beide gezeigt werden, dass beide Isomere existieren und sich in einander umwandeln.



**Schema 37** Dinukleare Goldkomplexe mit ähnlicher Geometrie zu **15-unlike** und **15-like**.

Inspiziert durch die Ergebnisse von TIRIPICCHIO *et al.* wurde ebenfalls versucht Gold in  $\alpha$ -Position am Alkin einzuführen.<sup>[171]</sup> Dabei gingen sie von einem dinuklearen Wolfram-Komplex **XXV** aus, bei dem ein Wolframzentrum einen Acetylidliganden im *end-on* Koordinationsmodus trägt, der gleichzeitig *side-on* an das zweite Wolfram koordiniert (**Schema 38**). Der anionische Komplex wird *in-situ* aus  $[\text{W}_2(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  durch umsetzen mit  $\text{LiC}_2\text{Ph}$  erhalten. Die Zugabe von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ , führte zur Bildung des trinuklearen Komplexes **XXVI**. Alle Versuche, an dem  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{I}]$ -Baustein einen Goldacetylid-Liganden direkt am Komplex aufzubauen, gelangen nicht. Die Deprotonierung von **4** bei tiefen Temperaturen und die Zugabe von  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$  (**Schema**

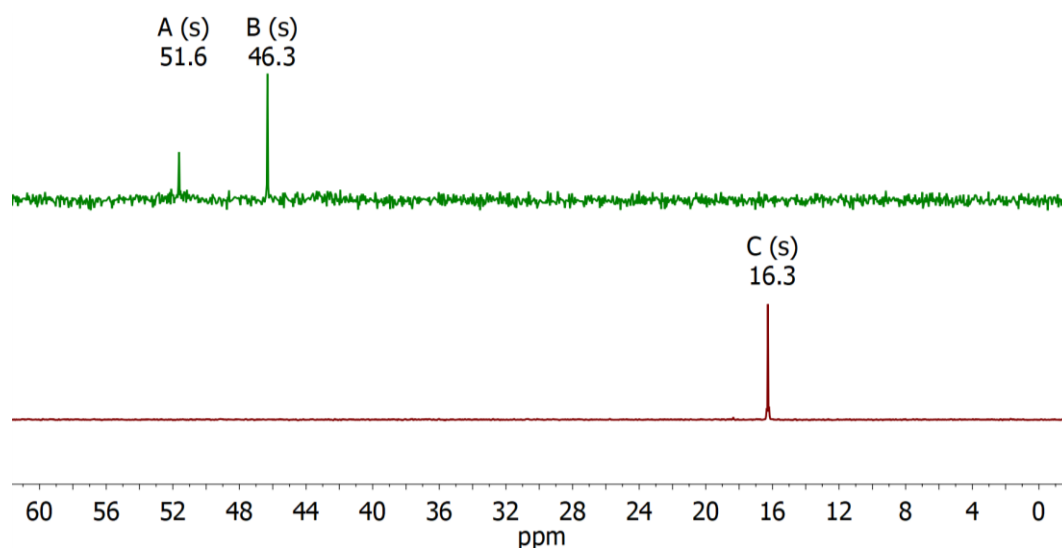
38) führten zu keiner klaren Reaktion. Stattdessen konnten Teile des Eduktes wiedergewonnen werden.



**Schema 38** Mögliche Syntheserouten zur Darstellung von *side-on* koordinierten Goldacetyliden.

### 3.5.4. Eigenschaften des tetranuklearen Gold-Wolfram-Komplexes

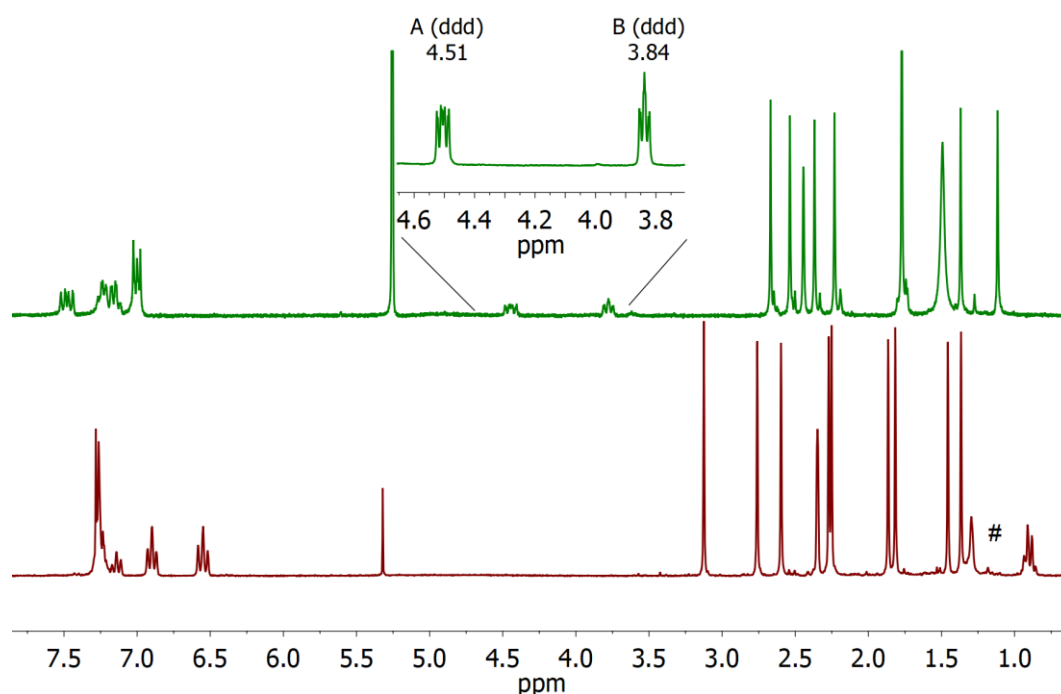
Der Einfluss der Koordination des Goldes und die Gold-Gold-Wechselwirkung zeigen sich auch im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum. Während das Edukt **13** eine Resonanz bei 16.3 ppm aufweist, kommt es nach der Koordination zu einer Tieffeldverschiebung (**Abbildung 41**). Ein Spektrum des Rohproduktes zeigt zwei unterschiedliche Signale im Verhältnis von ungefähr 1:3, die den einzelnen Diastereomeren zugeordnet werden können (**Abbildung 41**, oben). Das Sesselkonformer **15-unlike** hat eine Verschiebung von 46.3 ppm, während die Twist-Boot-Konformation **15-like** eine Resonanz bei 51.6 ppm aufweist. Die deutlich höhere Konzentration von **15-unlike** hat wahrscheinlich kinetische Gründe.



**Abbildung 41** Vergleich der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **13** (unten) mit dem Gemisch aus **15-unlike** und **15-like** (oben) in THF. Das obere Spektrum wurde aus dem Rohprodukt erhalten.

Die Verbindung **15-unlike** konnte durch fraktionierte Kristallisation rein erhalten werden. Über Kristallstrukturanalyse konnte die Sessel-Konformation zweifelsfrei bestätigt werden. Die geringe Löslichkeit lies lediglich die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jedoch nicht von auswertbaren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu. Im Vergleich zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung **13** zeigen sich deutlich die Auswirkungen der Koordination des Goldes (**Abbildung 42**). Die Protonen der Phenylgruppen am Phosphor sind stärker tieffeldverschoben als im Edukt **13**. Analog verhält es sich mit der  $\text{CH}_2$ -Gruppe am Alkin. Neben der Verschiebung kommt es zu einer Aufspaltung in typische Multiplett-Signale. Dabei koppeln die Protonen an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe untereinander und jeweils mit einem Phosphoratom über die. Die Kopplungskonstanten sind allerdings zu gering um dies im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu detektieren.

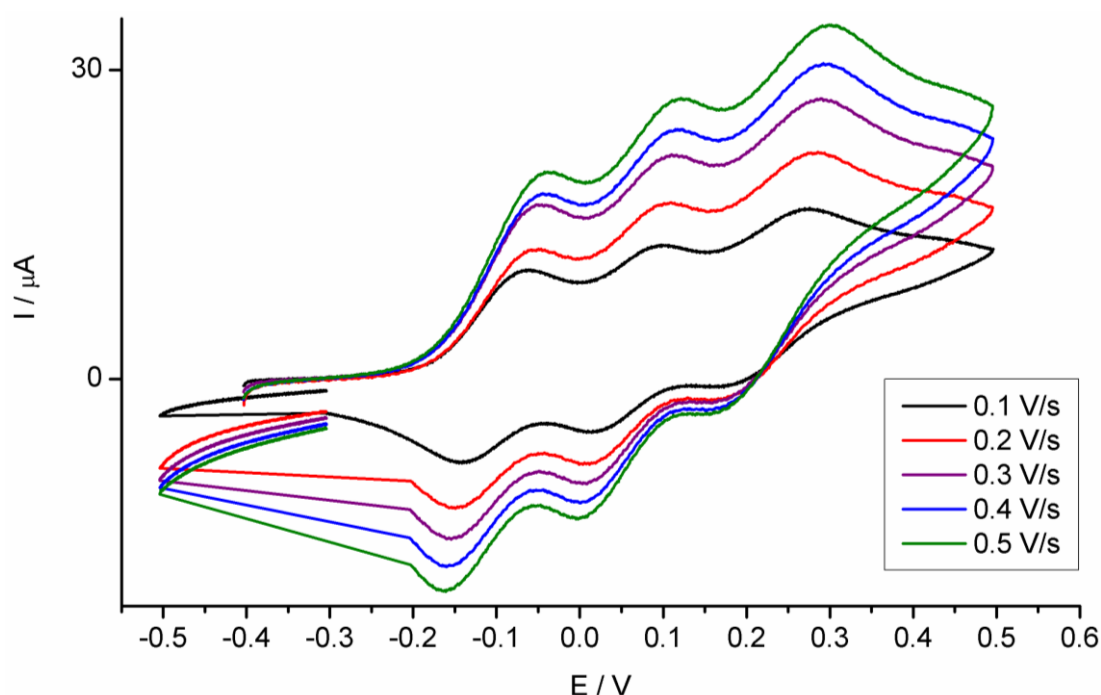
Eine häufig auftretende Fragestellung ist, ob die im Festkörper gefundene Gold-Gold-Wechselwirkung auch in Lösung vorhanden ist. Um einen Hinweis darauf zu bekommen, ob die beobachtete aurophile Wechselwirkung in Lösung getrennt wird, wurde die Probe schrittweise auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt. Sollte es eine thermodynamisch stabilere Konformation mit einer Goldbindung in Lösung geben, müsste dies mit sinkender Temperatur zu detektieren sein, da eine Gold-Gold-Wechselwirkung Einfluss auf die Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum hat. Weder im  $^{31}\text{P}$ -NMR- noch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden temperaturabhängige Änderungen beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Molekülstruktur des Festkörpers in Lösung erhalten bleibt.



**Abbildung 42** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **15-unlike** (oben, Sessel-Konformation) und dem Edukt-Komplex **13** (unten). A = 4.5 (ddd,  $J = 2.0\text{ Hz}$ ,  $J = 6.7\text{ Hz}$ ,  $J = 11.5\text{ Hz}$ , 2H), B = 3.8 (ddd,  $J = 2.0\text{ Hz}$ ,  $J = 6.7\text{ Hz}$ ,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 2H) # Verunreinigung, Lösemittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.5.5. Redoxchemie des Gold-Wolfram-Komplexes

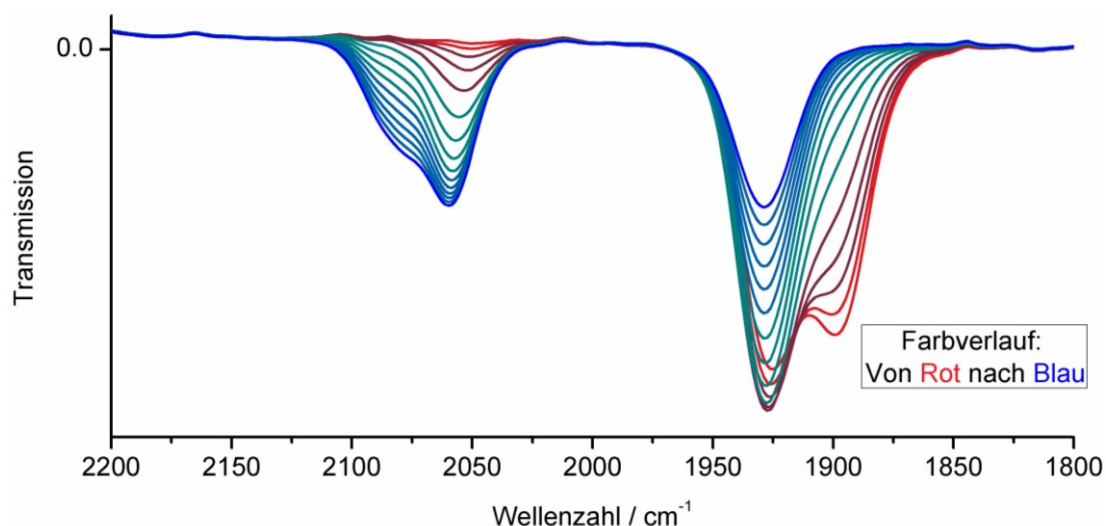
Um die Eigenschaften des tetranuklearen Gold-Wolfram-Komplexes gerade im Hinblick auf die Metall-Metall-Kommunikation zu untersuchen, wurden Zyklovoltammogramme aufgenommen. Trotz der unterschiedlichen Konformation, unterscheiden sich die Redoxeigenschaften nicht signifikant. Es wurden jeweils drei vollständig reversible Redoxprozesse bei  $E_{1/2} = -90$  mV,  $E_{1/2} = +60$  mV und  $E_{1/2} = +220$  mV detektiert (**Abbildung 43**). Mittels Differenz-Pulsvoltammetrie (*differential pulse voltammetry*, DPV) konnten die Halbstufenpotenziale eindeutig bestimmt werden (siehe im Anhang **Abbildung A3**). Die Differenz von 150 mV zwischen dem ersten und dem Zweiten Redoxschritt ist vergleichsweise gering, woraus auf relativ schwache Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren geschlossen werden kann.



**Abbildung 43** Zyklovoltammogramm von **15-unlike** mit drei reversiblen Oxidationswellen bei  $E_{1/2} = -90$  mV,  $E_{1/2} = +60$  mV und  $E_{1/2} = +220$  mV (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 20 °C gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bei unterschiedlichen Scanraten; Leitsalz: 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; Arbeits- und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ).

Um weitere Einblicke in das Redoxverhalten des Komplexes **15-unlike** zu gewinnen, wurden spektroelektrochemische Messungen (SEC) durchgeführt. Dazu ist eine CV-Zelle verwendet worden, bei der die Arbeitselektrode aus einem Platinnetz besteht und im Strahlengang des IR-Gerätes platziert wurde.<sup>[172]</sup> So konnten während der Erhöhung des Potentials kontinuierlich IR-Spektren aufgenommen werden. Als Lösemittel wurde  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  verwendet. Die Verschiebungen der CO-Banden sind identisch zu denen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wie durch Vergleichsmessungen bestätigt werden konnte. Durch die Carbonylgruppe als IR-Sonde kann die Änderung der Ladungsdichte am Wolframzentrum detektiert werden. Mit der Erhöhung des Potentials kommt es zur Oxidation des Komplexes. Analog zu den

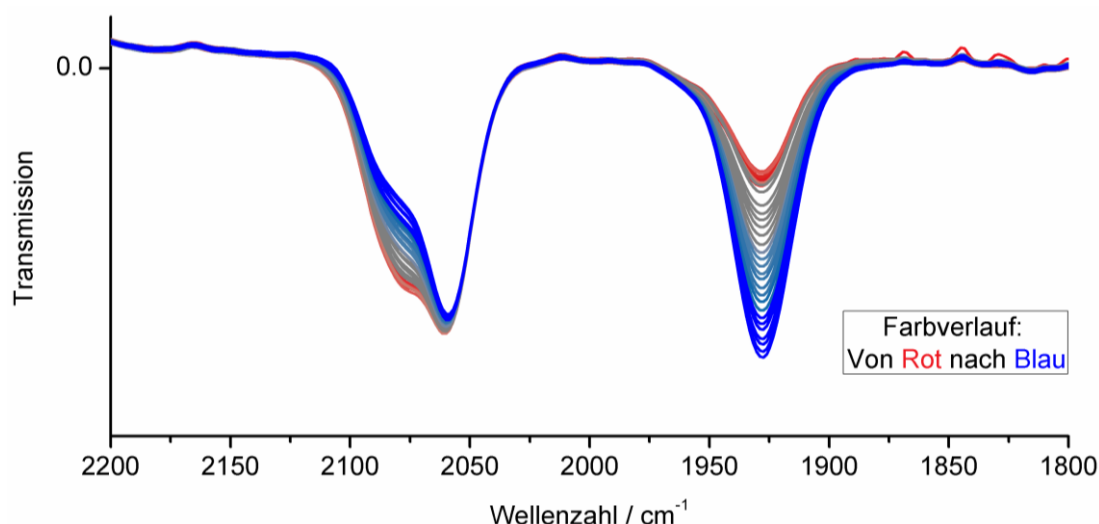
drei reversiblen Redoxwellen sind zusätzlich zur Eduktbande auch drei weitere separate CO-Banden im IR-Spektrum zu finden (**Abbildung 44**). Die Spektren sind chronologisch von Rot über Grün nach Blaufarbiglich markiert. Im ersten Spektrum ist auf Grund der Umstände während der Messung neben der CO-Bande des Edukts **15-unlike** bei  $1897\text{ cm}^{-1}$  bereits die Bande von  $(\mathbf{15-unlike})^+$  bei  $1926\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die geringe Verschiebung deutet darauf hin, dass sich die Elektronendichte an den Wolframzentren wenig verändert hat. Die erste Oxidation hat mutmaßlich am Gold stattgefunden. Mit der Erhöhung der Spannung wandelt sich die Spezies  $(\mathbf{15-unlike})^+$  in  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  um. Eine der beiden CO-Banden ist bei deutlich höheren Energien, nämlich bei  $2058\text{ cm}^{-1}$ , zu finden. Diese Bande ist typisch für eine  $\text{W}^{\text{III}}$ -Spezies. Der Spezies  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  könnten am ehesten die Oxidationsstufen  $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{II}}\text{W}^{\text{II}}\text{W}^{\text{III}}]$  zugeordnet werden. Bei weiterer Erhöhung des Potentials kommt es zur Bildung der Spezies  $(\mathbf{15-unlike})^{3+}$  mit einer Bande bei ungefähr  $2077\text{ cm}^{-1}$ . Die geringe Verschiebung der CO-Bande im Vergleich zu  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  spricht dafür, dass nunmehr das zweite Au<sup>I</sup>-Zentrum oxidiert wird.



**Abbildung 44** Spektroelektrochemische Messungen von **15-unlike**. Kontinuierliche Erhöhung des Potentials (von Rot nach Blau) führt zu einer mehrstufigen Oxidation des tetranuklearen Komplexes.

Während die drei Oxidationsschritte nacheinander ablaufen, bleibt bei der Reduktion von  $(\mathbf{15-unlike})^{3+}$  zu  $(\mathbf{15-unlike})^+$  die Konzentration von  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  konstant (**Abbildung 45**). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine direkte Reduktion von  $(\mathbf{15-unlike})^{3+}$  zu  $(\mathbf{15-unlike})^+$  möglich ist. Eine alternative Erklärung für den Befund wäre, dass die Reaktionsschritte von  $(\mathbf{15-unlike})^{3+}$  zu  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  und  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  zu  $(\mathbf{15-unlike})^+$  parallel und in ähnlicher Geschwindigkeit ablaufen. In diesem Fall ist die Konzentration von  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  nur scheinbar konstant.





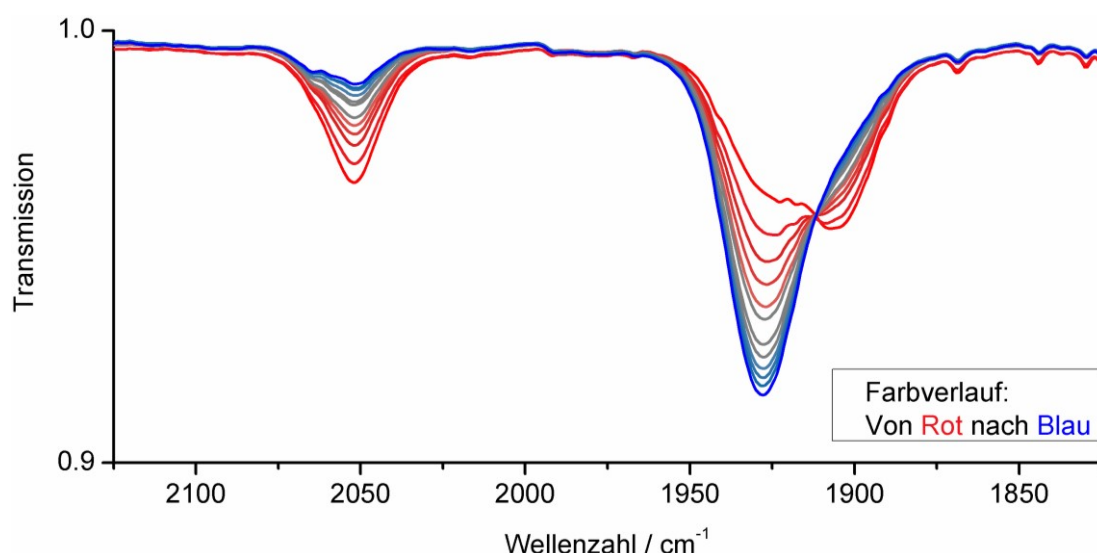
**Abbildung 45** Spektroelektrochemische Messungen von **15-unlike**. Kontinuierliche Reduzierung des Potenzials (von Rot nach Blau). Reduktion von  $(\mathbf{15-unlike})^{3+}$  zu  $(\mathbf{15-unlike})^+$ .

Zusammenfassend ist festzustellen, dass im Verlauf des SEC-Experiments das Edukt nicht wieder zurückgebildet werden konnte, obwohl alle Signale im Zyklovoltammogramm reversibel sind. Der Unterschied liegt in den verschiedenen Zeitskalen begründet. Aus technischen Gründen ist das SEC-Experiment langsamer als die CV-Messung. Bei  $(\mathbf{15-unlike})^{3+}$  handelt es sich wahrscheinlich um die Oxidationsstufen  $[\text{Au}^{\text{II}} \text{Au}^{\text{II}} \text{W}^{\text{II}} \text{W}^{\text{III}}]$ .

Dieser Befund konnte chemisch nachvollzogen werden. Dazu wurde **15-unlike** mit einem Äquivalent  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  formal vollständig zu  $(\mathbf{15-unlike})^+$  oxidiert und die Reaktion im IR-Spektrometer verfolgt. Überraschenderweise konnte nicht direkt die erwartete Bande bei  $1926 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Stattdessen wurde eine CO-Bande bei  $1903 \text{ cm}^{-1}$  und eine bei  $2053 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, welche der von  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  entspricht. Die direkte Oxidation von **15-unlike** zu  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  widerspricht den Erkenntnissen aus den CV-Experimenten, da das Oxidationspotenzials von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  dafür zu gering ist. Somit ist die Detektion von  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  ein erster Hinweis auf ein sehr komplexes Reaktionsgeschehen. Mit der Zeit zersetzt sich die Spezies  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  zu einer Verbindung mit einer CO-Bande bei  $1926 \text{ cm}^{-1}$ , die der erwarteten für  $(\mathbf{15-unlike})^+$  entspricht. Obwohl die CO-Bande bei  $1903 \text{ cm}^{-1}$  erhalten bleibt, konnte das dazugehörige Produkt nicht aufgeklärt werden. In Analogie zu den Erkenntnissen aus den SEC-Experiment konnte keine Eduktbande detektiert werden.

Wird **15-unlike** direkt mit zwei Äquivalenten  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  formal zu  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  umgesetzt, so wird ebenfalls die Bande bei  $2053 \text{ cm}^{-1}$  gemessen (**Abbildung 46**). Das legt nahe, dass sich nach dem ersten Oxidationsschritt die Oxidationspotenziale so verschieben, dass eine weitere Oxidation durch das Ferrocenium ermöglicht wird. Auch in diesem Fall reagiert diese Spezies weiter zum Produkt mit einer CO-Bande bei  $1926 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bildung der Verbindung mit einer Bande bei  $1903 \text{ cm}^{-1}$  wird fast vollständig unterdrückt.

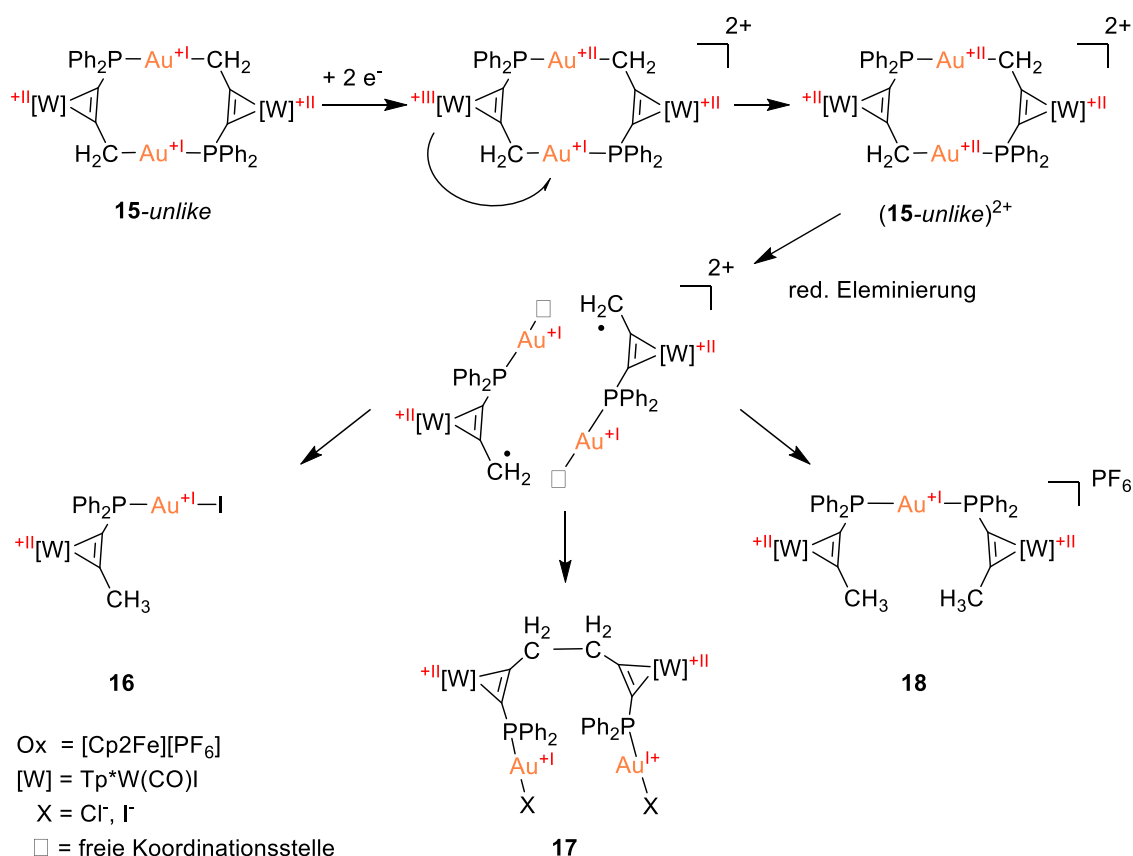




**Abbildung 46** Reaktionsverlauf der chemischen Oxidation von **15-unlike** mit zwei Äquivalenten  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ . Die CO-Banden befinden sich bei  $2053\text{ cm}^{-1}$ ,  $1926\text{ cm}^{-1}$  und  $1903\text{ cm}^{-1}$ .

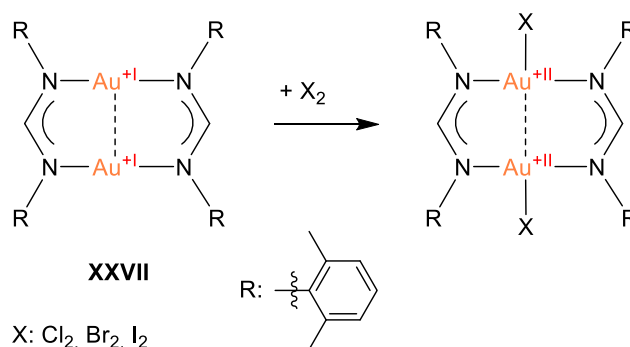
Die Erkenntnisse aus der SEC-Messung erklärt das Reaktionsgeschehen der chemischen Oxidation. So kommt es durch die zweifache Oxidation von **15-unlike** erst zur Bildung der Oxidationsstufen  $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{II}}\text{W}^{\text{II}}\text{W}^{\text{III}}]$ . Durch einen intramolekularen Elektronentransfer wird das zweite Goldatom oxidiert und es bilden sich die Oxidationsstufen  $[\text{Au}^{\text{II}}\text{Au}^{\text{II}}\text{W}^{\text{II}}\text{W}^{\text{II}}]$ . Dies hat eine sehr geringe, aber messbare Auswirkung auf die CO-Valenzschwingung die sich als Konsequenz leicht von  $1926\text{ cm}^{-1}$  nach  $1928\text{ cm}^{-1}$  verschiebt.

Weitere Klarheit brauchte die Einkristallstrukturanalyse. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Rohproduktes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden geeignete Kristalle erhalten. Dabei konnten drei unterschiedliche Produkte strukturell aufgeklärt werden (**Schema 39**). Diese ergeben in Kombination mit den elektrochemischen Messungen ein schlüssiges Bild des Reaktionsverlaufs, bei dem nicht nur das Lösemittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sondern auch abstrahierte Iodido-Liganden in der Reaktion involviert sind. Allen Produkten ist gemein, dass die Oxidation einen Bruch der Gold-Kohlenstoff Bindung zur Folge hat.



**Schema 39** Reduktive Eliminierung nach zweifacher Oxidation von **15-unlike** mittels [Cp<sub>2</sub>Fe][PF<sub>6</sub>].

Nach der Oxidation bildet sich  $(\text{15-unlike})^{2+}$  mit den Oxidationsstufen [Au<sup>II</sup> Au<sup>II</sup> W<sup>II</sup> W<sup>II</sup>]. Im Gegensatz zu Au<sup>I</sup> besitzt Au<sup>II</sup> mehr als zwei Koordinationsstellen. So untersuchten FACKLER *et al.* mit Verbindung **XXVII** einen vergleichbaren dinuklearen Au<sup>I</sup>-Komplex mit Gold-Gold-Bindung (**Schema 40**).<sup>[173]</sup> Durch Oxidation zu Au<sup>II</sup> mittels Halogenen wurde die Koordinationszahl auf 4 erhöht. Die freie Koordinationsstelle wurde mit einem Halogenid dem quadratisch-planaren Strukturtyp entsprechend besetzt.



**Schema 40** Oxidation von **XXVII** mittels elementaren Halogenen.

Im Falle von  $(\text{15-unlike})^{2+}$  kann die freie Koordinationsstelle nicht besetzt werden. Stattdessen kommt es zur reduktiven Eliminierung unter Bildung von Propargylradikalen. Diese sind zur H-Atomabstraktion aus dem Lösemittel in der Lage. Aber auch eine Dimerisierung ist möglich, wie Produkt **17** beweist. Das Gold-Atom bleibt am Phosphor

koordiniert. Die freie Koordinationsstelle wird entweder mit Iodid aus dem eigenen Komplex oder mit Chlorid aus dem Lösemittel abgesättigt.

Alle drei Produkte **16**, **17** und **18** haben einen korrespondierenden Signalsatz im NMR-Spektrum des Rohproduktes, wobei Komplex **17** als Hauptprodukt identifiziert wurde, während Verbindung **18** lediglich als Nebenprodukt in sehr geringer Konzentration gefunden werden konnte. Für alle drei Verbindungen sind die Resonanzen grundsätzlich sehr ähnlich. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind alle Signale um 36 ppm zu finden. Die Verschiebungen für die  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppe am Alkin befinden sich um 3.46 ppm und weisen das erwartete Kopplungsmuster auf (**Tabelle 6**).

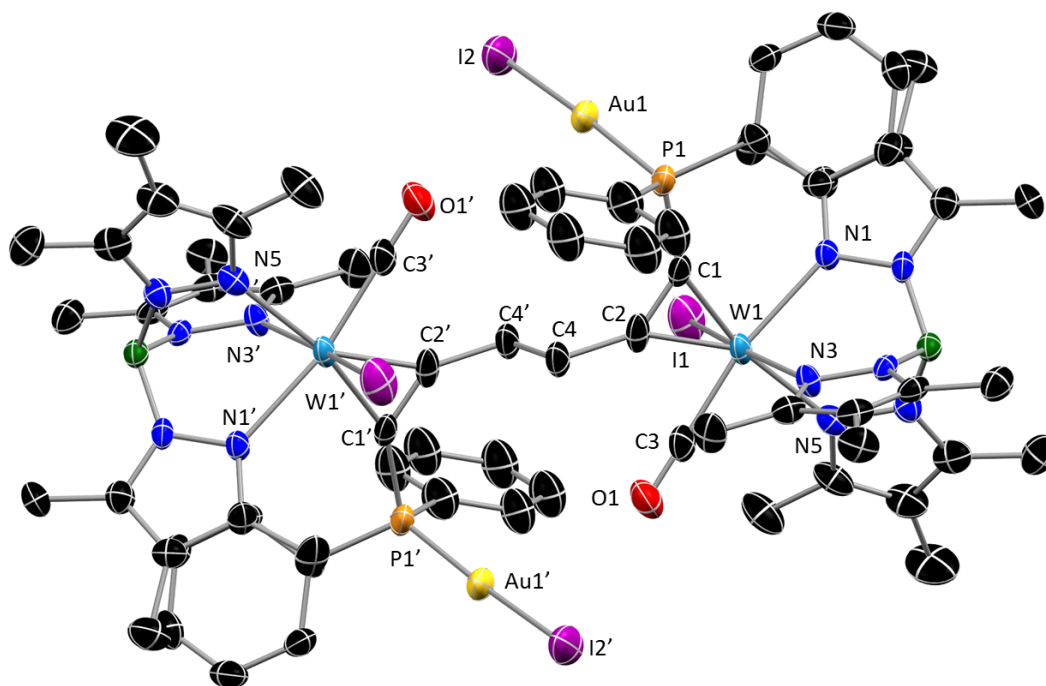
**Tabelle 6** Vergleich von relevanten NMR-Daten der Wolfram-Gold-Komplexe **17**, **18** und **19**.

Spektroskopische Daten	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
$^{31}\text{P}$ -NMR (ppm)	36.8	38.2	35.7
$^1\text{H}$ -NMR (ppm)	3.47 (s, $\text{CH}_3$ )	3.44 (q, $\text{CH}_2$ )	3.46 (s, $\text{CH}_3$ )

Für das Kation **18** konnte durch Einkristallstrukturanalyse lediglich die Konnektivität des Komplexes bestätigt werden (**Abbildung A4**). Im Folgenden werden die Strukturen der Komplexe **16** und **17** diskutiert.

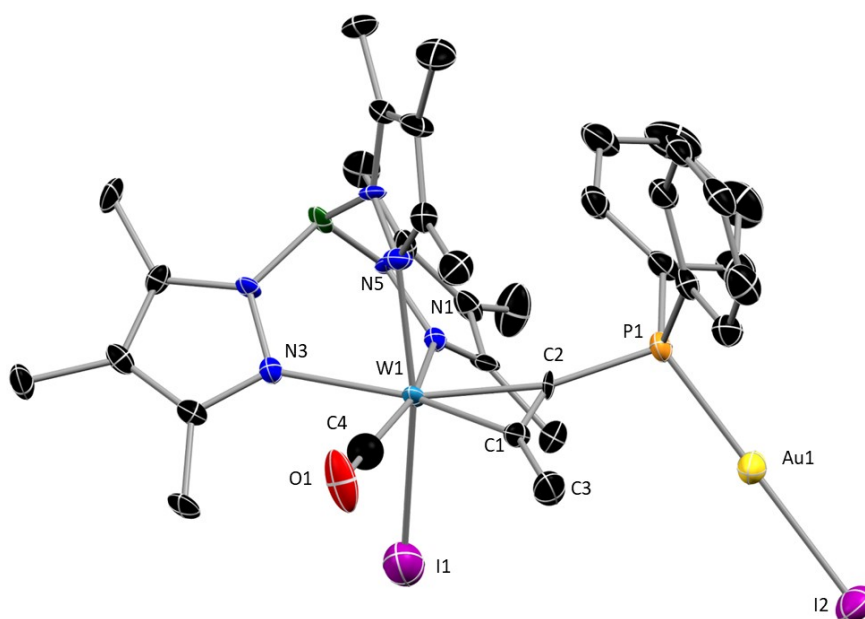
### Vergleich der Komplexe **16** und **17**

Das Hauptprodukt der Reaktion ist der tetranukleare Komplex **17**, bei dem es nach der reduktiven Eliminierung von  $\text{Au}^{\text{II}}$  zu einer Dimerisierung zweier Wolframeinheiten kam. (**Abbildung 47**). Die freigewordene Koordinationsstelle am Gold wurde durch einen Iodid besetzt, welches durch einen Anionenaustausch an einem Wolframkomplex freigesetzt wurde. Als Folge dieser Austauschreaktion ist das Iod-Atom am Wolfram partiell mit einem Chloratom besetzt. Dieses stammt mutmaßlich aus dem chlorierten Lösemittel. Die Bindungslängen und Winkel sind ähnlich zu denen des Ausgangskomplexes **15-unlike** bzw. Verbindung **16**. Auffallend ist lediglich die Bindung zwischen C1 und W1 die mit 2.050 Å im Vergleich zu den beiden anderen Komplexen deutlich länger ist. Das entspricht der Beobachtung im dinuklearen Wolframkomplex **14**, bei dem diese Bindung ähnlich lang ist.



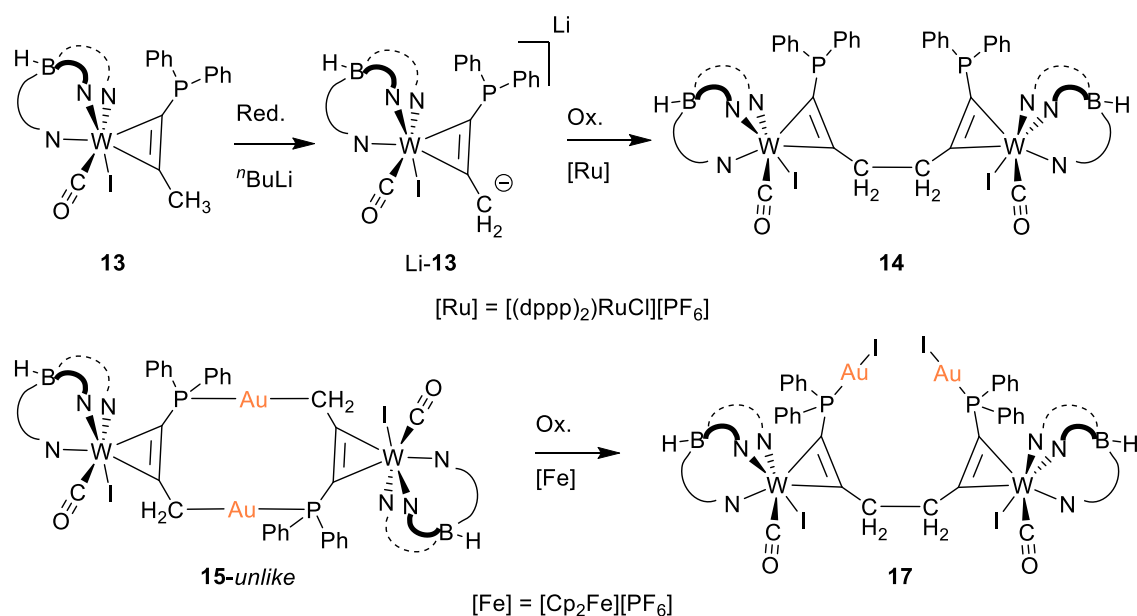
**Abbildung 47** Molekülstruktur im Kristall von **17**. Das Iod-Atom I1 ist partiell (33 %) mit einem Chloratom besetzt, welches aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet wurde.

Im Falle von Verbindung **16** hat sich ebenfalls als Folge der reduktiven Eliminierung ein Propargylradikal gebildet, welches durch H-Atomabstraktion aus dem Lösemittel zur Methylgruppe abreagiert (**Abbildung 48**). Die freigewordene Koordinationsstelle am Gold-Atom wurde durch ein Iodid besetzt, welches durch einen Anionenaustausch an einem Wolframkomplex freigesetzt wurde. Diese Reaktivität konnte schon in einigen der oben beschriebenen Versuche beobachtet werden. Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich kaum von denen des Ausgangskomplexes **15-unlike** oder dem Hauptprodukt **17**; lediglich die Bindung zwischen C1 und C3 ist deutlich länger.



**Abbildung 48** Molekülstruktur im Kristall von **16**. Co-kristallisiertes *n*Pentan wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Der Reaktionsverlauf zur Bildung der C-C-Bindung ist bei der Reaktion zum Dimer **14** und Verbindung **17** ähnlich (**Schema 41**). In beiden Fällen ist am Kohlenstoff in  $\alpha$ -Position des Alkins eine negative Formalladung lokalisiert. Durch Oxidation kommt es an dieser Position zur Radikalbildung. Im Falle der Reaktion **15-unlike** zu **17** erfolgt zuerst eine Oxidation der beiden Goldzentren zu  $\text{Au}^{\text{II}}$ , wie aus den IR-Daten ersichtlich ist. Im Anschluss daran wird in einer intramolekularen Redoxreaktion das Carbanion zum Radikal oxidiert, wodurch es zur Dimerisierung zweier Wolframkomplexe kommt.

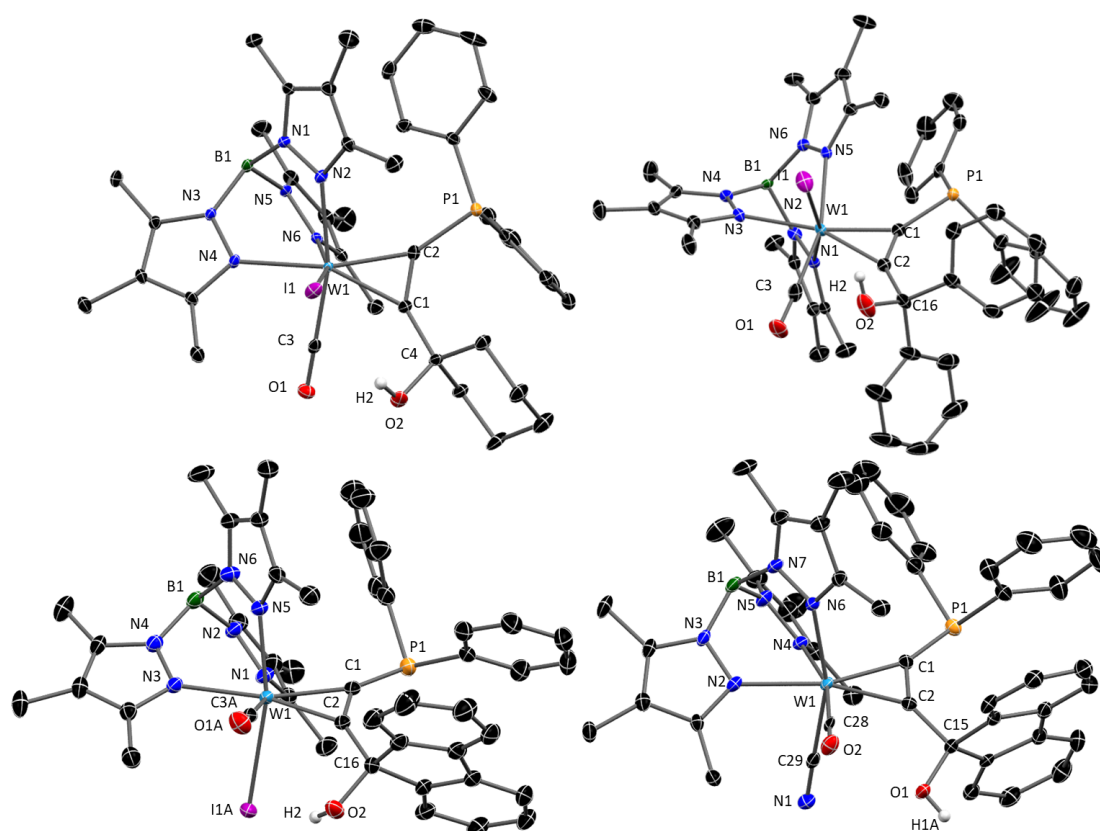


**Schema 41** Vergleich der Dimerisierungsreaktionen **13** zu **14** und **15-unlike** zu **17**.

## 4. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war es, das Konzept der  $\alpha$ -donorsubstituierten Alkine auf trivalenten Kohlenstoff als einen Donor der Gruppe 14 zu erweitern. Dieser Ansatz bietet hinsichtlich der Ladung die Möglichkeiten, entweder ein terminales Carbeniumion oder Carbanion zu erzeugen. Deren Reaktivitäten in Bezug auf FLP- und Koordinationschemie galt es zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit ist neben der Erzeugung von Carbeniumionen in  $\alpha$ -Position des koordinierten Alkins auch deren Untersuchung und mechanistische Aufklärung der Reaktivitäten beschrieben. Dazu wurden am Baustein  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{I}]$  fünf verschiedene Phosphanylpropargylalkohol-Liganden aufgebaut (**Abbildung 49**). Ausgehend vom bekannten Monophosphanylacetylen-Komplex konnten nach Deprotonierung unterschiedliche Ketone und Aldehyde elektrophil eingeführt werden. Durch Reprotonierung mit Wasser wurden die entsprechenden Alkohole erhalten. Durch den Austausch Iodido- gegen einen Cyanido-Liganden konnte das Redoxverhalten modelliert werden.



**Abbildung 49** Ausgewählte Alkinkomplexe von Phosphanylpropargylalkohol-Ligand,. (**5a** (oben li.), **5b** (oben re.), **5c** (unten li.) **6** (unten re.))

Durch Umsetzung mit starken Säuren, wie  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  oder HOTf konnten die Verbindungen **5b** und **5c** unter Abspaltung von Wasser in kationische Komplexe mit

Carbeniumzentrum überführt werden. Diese Intermediate sind nicht stabil und reagieren in intramolekularen Zyklisierungsreaktionen zu den Produkten **7b<sup>+</sup>** und **7c<sup>+</sup>** (Abbildung 50).

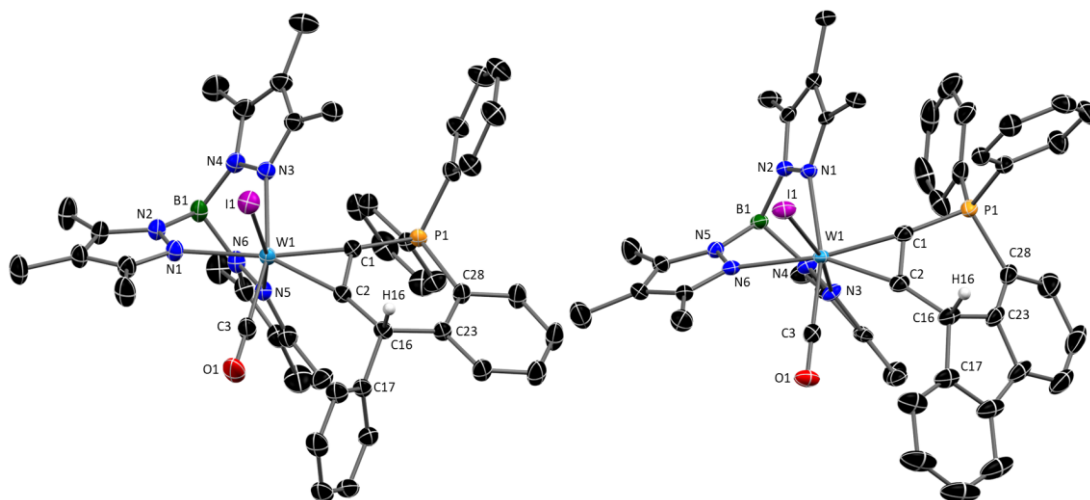


Abbildung 50 Zyklisierungsprodukte **7b<sup>+</sup>** und **7c<sup>+</sup>**.

Wie die stark verzerrte Bindungssituation am C16 von **7c<sup>+</sup>** bereits vermuten lässt, kann diese Position leicht deprotoniert werden. Dadurch kommt es zur Bildung eines *side-on* koordinierten 1,2-Didehydro- $\lambda^5$ -Phosphinin-Komplexes (Abbildung 51). Es ist eines der wenigen Beispiele für Verbindungen mit Heteroarynl-Liganden und das erste mit einem  $\lambda^5$ -Phosphinin-Liganden. Infolge der Deprotonierung verzehnfacht sich der molare Extinktionskoeffizient. Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung einer zwitterionischen Resonanzstruktur.

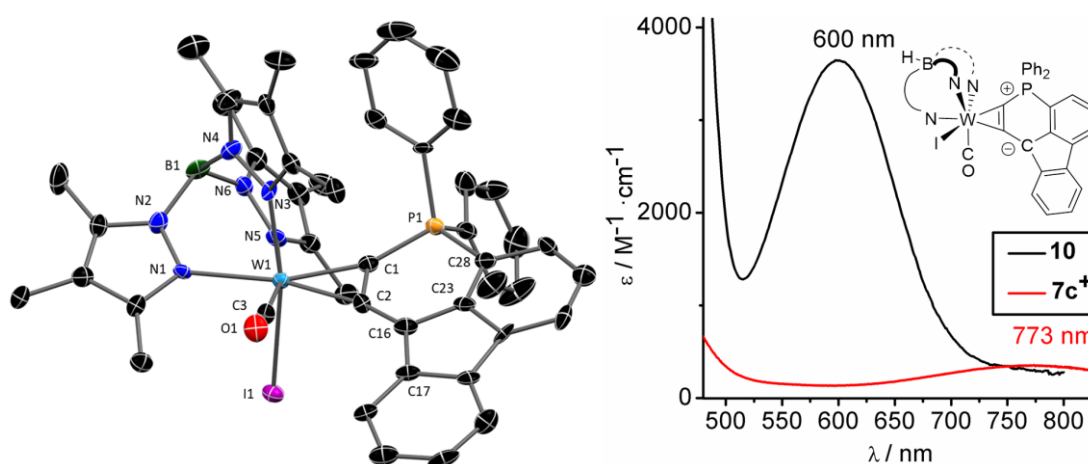
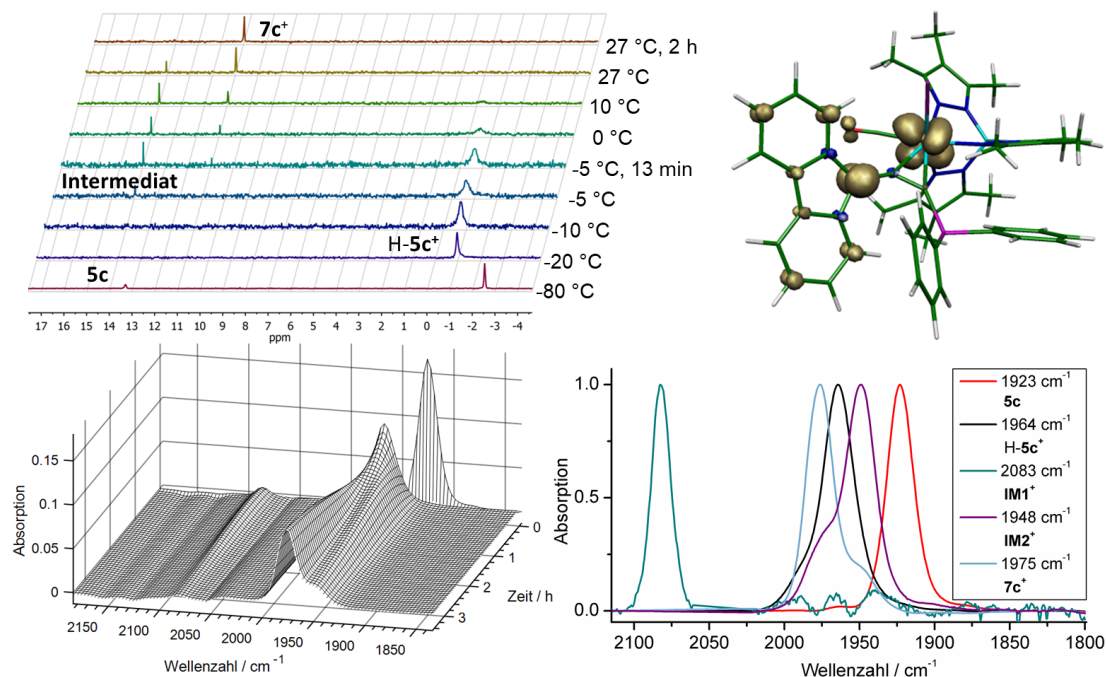


Abbildung 51 Molekülstruktur des  $\eta^2$ - $\lambda^5$ -Didehydro-Phosphinin-Komplexes **10** und UV/vis-Spektrum im Vergleich zum Edukt **7c<sup>+</sup>**.

Um vertiefende Einblicke in den Reaktionsablauf zu gewinnen und eine FLP-ähnliches Carbenium zu detektieren, wurden NMR- und IR-spektroskopische Reaktionsverfolgungen durchgeführt. Flankiert durch EPR-Messungen, DFT-Rechnungen sowie chemometrischer

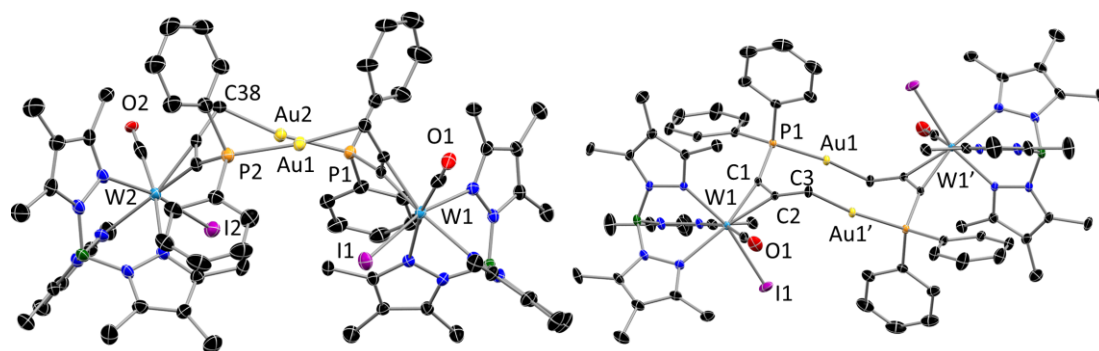
Analyse konnte der Reaktionsmechanismus der Zyklisierung vollständig aufgeklärt werden (**Abbildung 52**). Der Einleitungsschritt dabei ist ein schneller intramolekularer Elektronentransfer vom Wolfram zum Carbenium-Zentrum unter Bildung eines Triplettzustands, welcher detektiert und spektroskopisch untersucht werden konnte.



**Abbildung 52** Reaktionsverfolgung der Reaktion **5c** zu **7c<sup>+</sup>** mittel <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie (oben li.), MULLIKEN Spindichte-Verteilung des Triplettzustands von **3IM1<sup>+</sup>** (oben re.), Ergebnisse der IR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung und deren Reinkomponentenzerlegung (unten).

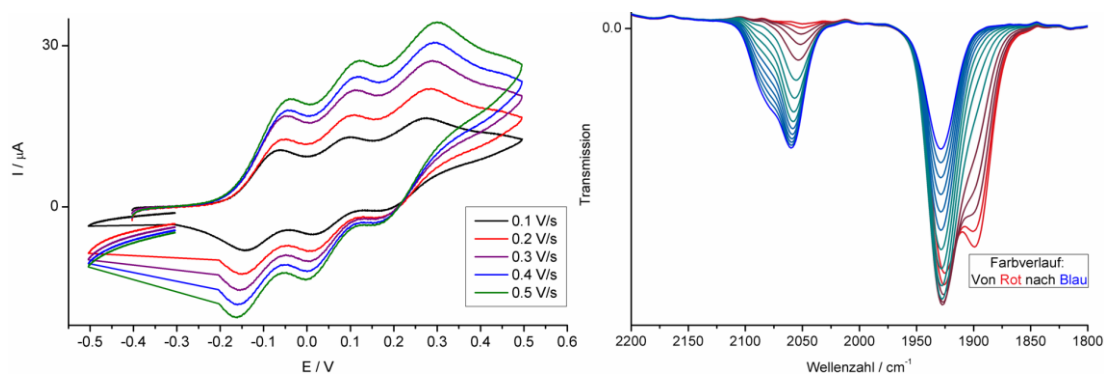
Im zweiten Teil wurden die Reaktivitäten von  $\alpha$ -C,P-substituierten Alkinen als bidentater Brückenligand zwischen unterschiedlichen Metallzentren untersucht. Ausgehend von einem Phosphanylpropin-Komplex **13** wurde durch Deprotonierung ein Carbanion generiert, welches über das Wolfram mesomeristabilisiert ist. Dabei zeigte sich, dass nach dem HSAB-Konzept sehr weiche Metalle wie Gold in der Lage waren an den Brückenliganden zu binden. Es konnten ein *like*- und ein *unlike*-Isomer eines tetranuklearen Komplexes erhalten werden (**Abbildung 53**). Ob eine Gold-Gold-Bindung vorliegt, ist dabei lediglich davon abhängig, ob es sich um die Sessel- oder die Twist-Boot-Konfiguration handelt.





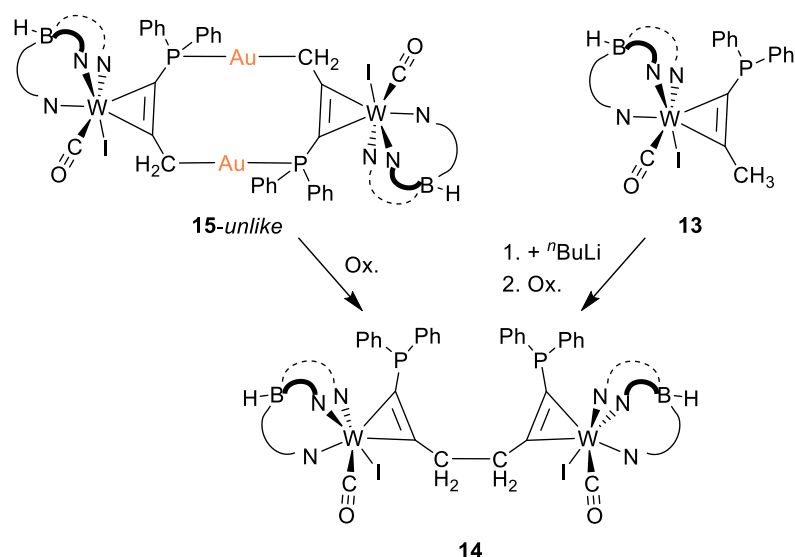
**Abbildung 53** Molekularstruktur des tetranuklearen Komplexes **15-like** in der Twist-Boot-Struktur (li.) und Verbindung **15-unlike** in der Sessel-Struktur (re.).

Um Einblicke in das Redoxverhalten der Verbindung zu erlangen, wurden Zyklovoltammogramme angefertigt und spektroelektrochemische Untersuchungen durchgeführt (**Abbildung 54**). Trotz reversibler Signale im Zyklovoltammogramm konnte durch SEC-Spektren und chemischer Oxidation beider  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Zentren zu  $\text{Au}^{\text{II}}$  gezeigt werden, dass es dadurch zu einer Dimerisierung zweier Wolframeinheiten kommt.



**Abbildung 54** Elektrochemische Untersuchung von **15-unlike** mittels CV (li.) und SEC (re.).

Der synthetische Zugang zum Dimerisierungsprodukt konnte auch direkt aus dem Phosphanlypropin-Komplex **13** realisiert werden (**Schema 42**). Dazu wurde der deprotonierte Komplex mit Oxidationsmittel zum Dimer **14** umgesetzt. Dabei ist bereits das Oxidationspotenzial des  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexes von  $[(\text{dppp})_2\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}][\text{PF}_6]$  ausreichend. Analog sind auch die beiden  $\text{Au}^{\text{II}}$ -Zentren von  $(\mathbf{15-unlike})^{2+}$  in der Lage durch Oxidation zwei Wolframeinheiten zu verknüpfen.



**Schema 42** Oxidativ getriebene Dimerisierungsreaktion.

Abschließend lässt sich konstatieren, dass Carbanionen und Carbeniumzentren in  $\alpha$ -Position von Wolfram-Alkinkomplexen formal leicht zugänglich sind. Die Ladung wird in beiden Fällen vom Wolfram mesomeristabilisiert. Dabei ist das Carbeniumzentrum in der Lage in Abhängigkeit vom anionischen Co-Liganden am Komplex das Wolfram zu oxidieren. Die so gebildete radikalische Spezies reagiert in einer intramolekularen Zyklisierung zu einer stabilen Ausgangsverbindung für Heteroaryne-Komplexe ab. Die negative Ladung des Carbanions ist stark am Wolfram lokalisiert, wodurch nur nach dem HSAB-Konzept weiche Metalle wie Gold koordiniert werden. Durch Oxidation lässt sich das Carbenium in ein Radikal überführen, welches nicht in einer Zyklisierungsreaktion, sondern unter C-C-Bindungsknüpfung dimerisiert. Der so erhaltene Metallo-Bisphosphanligand mit zwei Metallzentren lässt interessante Reaktivitäten als redoxaktiver Ligand erwarten. Gleichwohl sollte es möglich sein neben Phosphor auch andere Heteroatome in diesem Strukturmotiv zu implementieren. Bei der in dieser Arbeit vorgestellten Methode zur Synthese von Heteroaryne-Liganden sollte eine solche Variation des Heteroatoms ebenfalls realisierbar.

## 5. ANHANG

### 5.1. ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN

Alle Reaktionen wurden durch Anwendung von Standard-Schlenktechnik in einer Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt. Dazu wurden die eingesetzten Glasgeräte im Trockenschrank bei 90 °C vorgetrocknet und vor Benutzung im Hochvakuum abgekühlt. Anschließend wurde zweimal mit einem Heißluftgebläse aufgeheizt unter Vakuum abgekühlt und mit Argon gespült. Lösungsmittel, Flüssigkeiten oder Lösungen wurden mithilfe von Einwegspritzen mit Edelstahlkanüle oder mit Teflonkanülen jeweils durch ein Septum hinzugegeben. Wasser- und/oder luftempfindliche Feststoffe wurden in einer mit Argon gefüllten *Glove-Box* (Modell: LABSTAR der Firma MBRAUN) ab- und umgefüllt und über eine Schüttelbirne dem Reaktionsgemisch zugeführt. Luftstabile Feststoffe wurden im Argongegenstrom hinzugegeben.

Für das Arbeiten unter Argon-Schutzgasatmosphäre wurden die verwendeten Lösemittel nach Literaturvorschrift getrocknet und frisch abdestilliert.<sup>[174]</sup> Tetrahydrofuran (THF), *n*-Pentan, Diethylether (Et<sub>2</sub>O) sowie Toluol wurden mittels Kethyltrocknung absolutiert. Dichlormethan (DCM) und Acetonitril (MeCN) wurden vor dem Destillieren in Gegenwart von CaH<sub>2</sub> zum Sieden erhitzt und frisch abdestilliert. MeOH wurde mit Mg(OMe)<sub>2</sub> getrocknet und ebenfalls frisch destilliert. Deuterierte Lösemittel für die NMR-Spektroskopie wie CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF<sub>d8</sub> und CDCl<sub>3</sub> wurden entgast und unter Argon 48 h über Molsieb (3 Å) gelagert oder analog zu den oben erwähnten Verfahren getrocknet. Technisches

Nach Literaturbekannten Vorschriften wurden die Ausgangsverbindungen Kalium(hydridotris(3,4,5-trimethyl-pyrazolyl)borat)<sup>[95]</sup> und [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe][PF<sub>6</sub>]<sup>[97]</sup> synthetisiert. Die Komplexe **1-4** wurden ebenfalls nach einer Vorschrift aus der Literatur dargestellt.<sup>[94]</sup> Für die Darstellung von **3** wurde technisches Acetylen verwendet, welches jeweils über eine Säule mit KOH und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufbereitet wurde.

Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.<sup>[174]</sup>

### 5.2. ANALYSEMETHODEN UND GERÄTE

#### NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten

deutierten Lösungsmittel oder deren protischen Verunreinigungen kalibriert.<sup>[175]</sup> Bei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard verwendet. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm MestReNova (Version 12.0.0) von Mestrelab Research, S.L.

### Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse wurden in einem Perfluoropolyether (Fomblin YR-1800 von Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 123(2) K gekühlt. Abweichende Temperaturen sind gesondert angegeben. Die Daten wurden auf einem Bruker Apex Kappa-II-Diffraktometer oder einem Bruker D8 Quest-Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)<sup>[176]</sup> gelöst und durch *full-matrix least squares*-Prozeduren (*SHELXL-97*)<sup>[177]</sup> verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).<sup>[178]</sup> Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

### IR-Spektroskopie

ATR-Spektren wurden auf einem Nicolet 380 FT-IR mit einem Smart Orbit ATR Modul aufgenommen oder Bruker Alpha mit Platinum ATR Modul.

Die Spektren in Lösung wurden auf einem Bruker Alpha in einer Lösemittelzelle mit Fenster aus KBr-Einkristallen aufgenommen.

Die Spektren für die Reaktionsverfolgung wurden an einem Bruker Tensor 27 mit MCT-Detektor bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 20 kHz aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde unter Inertbedingungen konstant auf 20.0 °C temperiert. Für die Messung wurde kontinuierlich Reaktionslösung in eine Messzelle mit CaF-Fenstern und 100  $\mu\text{m}$  Schichtdicke gepumpt und durchgehend gemessen. Eine Messung bestand dabei aus 16 Scans.

### UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis-Spektroskopie wurde an einem Cary 60 Spectrophotometer von Agilent durchgeführt. Für Messungen mit Verdünnungsreihen wurde in Präzisionsküvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 10.00 mm gemessen. Für die Reaktionsverfolgungen wurde eine Optrode mit einer äquivalenten Schichtdicke von 10 mm verwendet. Diese Messungen erfolgten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Ar-Atmosphäre.

## EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektren wurden auf einem mit ER 4119HS-WI high-sensitivity optical resonator ausgestatteten Bruker EMX CW Microspectrometer aufgenommen. Die  $g$ -Werte wurden mit der Beziehung  $g = h\nu/(\mu_B \cdot B_0)$  aus den Messparametern berechnet. Die  $g$ -Werte wurden auf DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) kalibriert. Simulation und Auswertung der Kopplungskonstanten erfolgte mit dem Programm EPRsim32.<sup>[179]</sup>

## Elementaranalyse

Für die Elementaranalyse wurde ein Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series verwendet.

## Zyklovoltammetrie

Zyklovoltammogramme wurden mit Hilfe eines Princeton Applied Research VersaSTAT 3 aufgenommen. Alle Daten wurden auf Ferrocen oder Acetylferrocen als internen Standard referenziert. Als Leitsalz wurde eine 0.15 M Lösung  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  verwendet. Als Arbeitselektrode wurde entweder eine *glassy-carbon*-Elektrode oder eine Platin-Elektrode verwendet. Als Gegenelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet.

## Spektroelektrochemie

Für die Messungen wurde eine IR-Messzelle für Lösungen mit  $\text{CaF}_2$ -Fenstern nach der Bauweise von HARTL *et al.* modifiziert.<sup>[172]</sup> Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht verwendet. Ein mit Salzsäure angeätztes Stück Silberdraht wurde als Pseudoreferenzelektrode eingesetzt. Die Arbeitselektrode bestand aus einem Platinnetz im Strahlengang des IR-Spektrometers (Bruker Tensor II). Als computergesteuerter Potentiostat kam ein WENKING POS3 zur Anwendung.

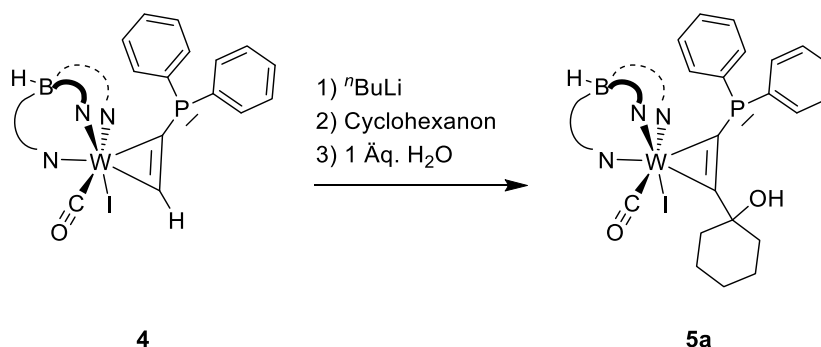
## Details zur theoretische-Rechnungen

Die Berechnungen wurden entweder mit dem Programmpaket G09RevE.01<sup>[180]</sup> oder dem ORCA 4.11<sup>[181]</sup> Programmpaket unter Anwendung der DFT durchgeführt. Die Molekülgeometrien der Komplexe **7c**<sup>+</sup> und den neutralen Verbindung **10**, sowie der potenziellen Zwischenprodukte **1IM1**<sup>+</sup> bzw. **3IM1**<sup>+</sup> sowie *syn-IM2*<sup>+</sup> und *anti-IM2*<sup>+</sup> (die nicht isoliert wurden) wurden ohne Verkürzungs- und Symmetrieeinschränkungen in der Gasphase optimiert, indem als Funktional entweder PBE0<sup>[182]</sup> oder die langstreckenkorrigierte CAM-b3lyp<sup>[183]</sup> verwendet wurden. Quasi-relativistische effektiven Kernpotenziale der Stuttgart/Kölner-Gruppe wurden für W (ECP60) und I (ECP46) in Kombination mit einem (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g]-Basis-Satz für W und einem (4s5p)/[2s3p]-Basis-Set für I verwendet.<sup>[184]</sup> Für die anderen Elemente wurden

def2-TZVP-Basissätze (*triple-zeta valence polarized*) der AHLRICH-Gruppe verwendet.<sup>[185]</sup> Dispersionswechselwirkungen wurde durch die atompaarweise Dispersionskorrektur mit dem Becke-Johnson-Dämpfungsschema (D3BJ) berücksichtigt.<sup>[186]</sup> Dabei wurde eine sinnvolle Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Strukturen für das Zyklisierungsprodukt **7c**<sup>+</sup> erreicht. Die Endenthalpien ( $\Delta H$ ) wurden unter Verwendung der gesamten elektronischen Energie aus der Berechnung des höheren Niveaus und der thermischen Korrektur der Enthalpie aus der Frequenzberechnung berechnet. TD-DFT-Berechnungen für Komplex **10** und die Extraktion der Differenzdichten wurden mit Orca durchgeführt.

### 5.3. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN

#### Darstellung von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{I}-\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CCycOH})]$ (**5a**)



In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde Verbindung **4** (500 mg, 0.56 mmol) in THF (30 mL) gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von  $^n\text{BuLi}$  in Hexan (0.3 mL, 0.73 mmol, 2.5 M in  $^n\text{Hexan}$ ) mittels einer Spritze zugetropft und die Lösung färbte sich tief blau. Nach 5 min wurde zur Lösung Cyclohexanon (0.09 mL, 0.84 mmol) tropfenweise zugegeben und nach einigen Minuten färbte sich die Lösung grün. Anschließend wurde eine Lösung von  $\text{H}_2\text{O}$  in THF (0.022 mL, 1.12 mmol, 5.56 M) zugetropft und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:1) aufgereinigt und es wurde Verbindung **5a** in einer Ausbeute von 58 % (319 mg) erhalten. Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **5a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $^n\text{Pentan}$  erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.4 - 7.3$  (m, 2H, Ar-*H*), 7.3 - 7.2 (m, 3H, Ar-*H*), 7.1 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1H, Ar-*H*), 6.9 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H), 6.6 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H), 3.7 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H, OH), 2.8 (s, 3H), 2.7 (s, 3H), 2.5 - 2.3 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.2 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 2.1 (d,  $J = 2.3$  Hz, 3H), 1.9 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.7 - 1.4 (m, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 1.4 (s, 3H) ppm.

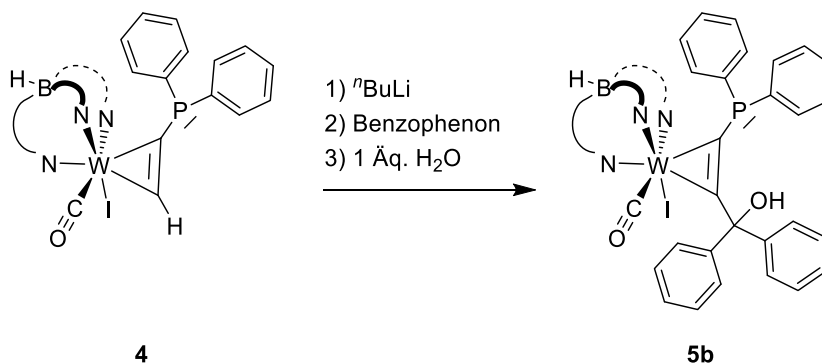
**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.2$  ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 234.4$  (WCO), 227.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.1$  Hz,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ), 204.7 (d,  $J = 48.0$  Hz,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ ), 153.3, 152.3, 148.3, 143.6, 142.3, 140.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 137.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.9$  Hz, *ipso*-Ph), 135.8 (*ipso*-Ph), 135.3, 134.9, 133.6, 133.2, 129.8, 128.7, 128.5, 127.9, 127.5, 127.4 (Ph-C), 113.6, 113.4, 113.2 ( $\text{CCH}_3$ ), 82.7 (COH) 37.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.5$  Hz), 33.8, 25.3, 22.0, 21.6 ( $\text{CH}_2$ ), 19.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 17.5$  Hz), 17.7, 15.8, 11.5, 11.3, 10.8, 8.7, 8.4, 8.3 ( $\text{CCH}_3$ ) ppm.

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{BIN}_6\text{O}_2\text{PW}$  ( $986.39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 47.49 (47.577), H 5.01 (5.032), N 8.52 (8.514).

IR (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2559 (w, BH), 1926 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Darstellung von $\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CPh}_2\text{OH})$ (**5b**)



In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde zu der grünen Lösung von **4** (500 mg, 0,56 mmol) in THF (30 mL) vorgelegt. In einem Kühlbad aus Trockeneis und Ethanol wurde bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$   $n\text{-BuLi}$  (2,5 M Lösung in  $n\text{-Hexan}$ , 0,3 mL) tropfenweisen zugegeben. Die resultierende dunkelblaue Lösung wurde 5 min gerührt mit Benzophenon (2,0 Äq, 204 mg in 2 mL THF) versetzt. Die Lösung wurde 7 h bei konstant  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (0,011 mL, 0,56 mmol) in THF wurde die Reaktion beendet und die nun grüne Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum unter Erwärmung entfernt und der grüne Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung einer 1:1-Mischung aus Petrolether und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gereinigt. Nach der Entfernung der Edukte, konnte das Produkt mit 100 %  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vom Kieselgel eluiert werden und das Produkt **5b** wurde als grünes Pulver erhalten (431 mg, 72 %). Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **5b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $n\text{-Pentan}$  erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.5 – 7.4 (m, 3H, Ar-*H*), 7.3 – 7.2 (m, 1H, Ar-*H*), 7.2 – 7.0 (m, 8H, Ar-*H*), 6.8 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 6.8 – 6.7 (m, 2H), 6.5 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, 5H, Ar-*H*), 5.0 (s, 1H, OH), 2.8 (s, 3H), 2.6 (s, 3H), 2.4 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 3H), 2.2 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.5 (s, 3H), 0.8 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (122 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 14.9 ppm.

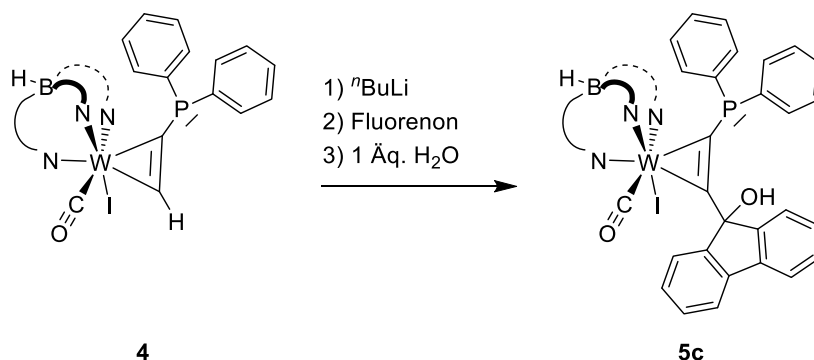
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = (Keine Signale für  $\text{WCO}$ ,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ,  $\text{WC}_{\text{syn}}$  und einige Ar-C aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen NMR-Lösemitteln) 153.6, 152.7, 150.6, 150.3, 147.4, 144.6, 143.1, 141.6, 139.1 ( $\text{CMe}_3$ ), 129.4, 129.2, 129.1, 128.8, 128.4, 127.8, 127.6 ( $\text{CCH}$ ), 114.3, 114.0, 113.9 ( $\text{CCH}_3$ ), 19.9, 19.5, 18.1, 14.4, 11.6, 11.5, 11.0, 8.7, 8.5 ( $\text{CCH}_3$ ) ppm.



**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $C_{46}H_{49}BIN_6O_2PW$  ( $1070.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 51.61 (51.407), H 4.61 (4.601), N 7.85 (7.827).

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu} = 2560$  (w, BH), 1933 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Darstellung von $\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CFluOH})$ (**5c**)



In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde zu der grünen Lösung von **4** (500 mg, 0,56 mmol) in THF (30 mL) vorgelegt. In einem Kühlbad aus Trockeneis und Ethanol wurde bei  $-80^\circ\text{C}$   $n\text{BuLi}$  (2,5 M Lösung in  $n\text{Hexan}$ , 0,3 mL) tropfenweisen zugegeben. Die resultierende dunkelblaue Lösung wurde 5 min gerührt mit Fluorenon (2,0 Äq, 201 mg in 2 mL THF) versetzt. Die Lösung wurde 7 h bei konstant  $-80^\circ\text{C}$  gerührt. Durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (0,011 mL, 0,56 mmol) in THF wurde die Reaktion beendet und die nun grüne Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum unter Erwärmung entfernt und der grüne Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung einer 1:1-Mischung aus Petrolether und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gereinigt. Nach der Entfernung der Edukte, konnte das Produkt mit 100 %  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vom Kieselgel eluiert werden und das Produkt **5c** wurde als hellgrünes Pulver erhalten (426 mg, 71%). Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **5c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $n\text{Pentan}$  erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.96 - 7.86$  (m, 1H, Ar-*H*), 7.39 – 7.28 (m, 2H, Ar-*H*), 7.27 – 7.21 (m, 4H, Ar-*H*), 7.19 – 7.11 (m, 1H, Ar-*H*), 7.0 – 6.9 (m, 2H, Ar-*H*), 6.76 – 6.63 (m, 4H), 6.41 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-*H*), 6.28 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, Ar-*H*), 5.33 (s, 1H, OH), 2.88 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.50 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.25 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.20 (d,  $J_{\text{PH}} = 2.5 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.19 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.86 – 1.83 (m, 9H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.63 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (122 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 15.44$  ppm.

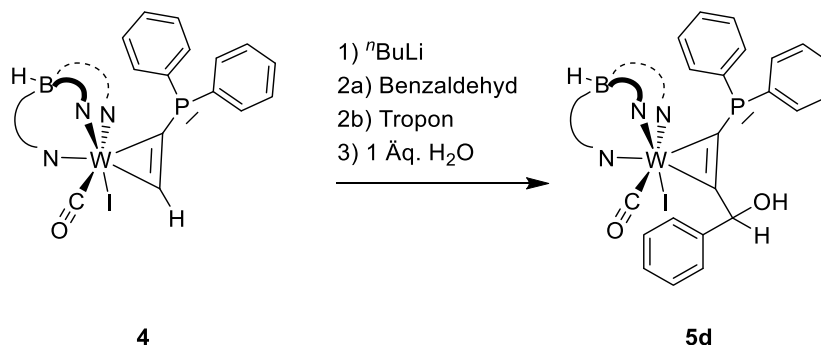
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 237.32$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.7 \text{ Hz}$ , WCO), 218.17 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ), 207.60 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 50.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ ), 153.6, 152.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 150.1, 149.7 ( $\text{CCH}$ ), 144.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 143.7, 143.1 ( $\text{CCH}$ ), 141.4, 140.9, 139.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 137.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.4

(d,  $^1J_{\text{CP}} = 3.4 \text{ Hz}$ ,  $C_{\text{ipso}}$ ), 133.9 - 120.7 (Ph-C, 18 Signale, teilweise überlagert), 114.1, 114.0, 113.7 (CCH<sub>3</sub>), 91.8 (COH), 19.4, 19.1, 17.7, 16.9, 11.5, 11.3, 10.7, 8.6, 8.3 (CCH<sub>3</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für C<sub>47</sub>H<sub>49</sub>BCl<sub>2</sub>IN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PW (1153,38 g·mol<sup>-1</sup>): C 48.94 (49.15), H 4.28 (4.27), N 7.29 (7.31).

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu} = 2553 \text{ (w, BH)}$ ,  $1923 \text{ (s, CO)}$  cm<sup>-1</sup>.

#### Darstellung von Tp\*WI(CO)- $\eta^2$ -C<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(CHPhOH) (**5d**)



#### Variante mit Benzaldehyd

In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde Verbindung **4** (100 mg, 0.11 mmol) in THF (7 mL) gelöst und auf -80 °C gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von <sup>n</sup>BuLi in Hexan (0.06 mL, 0.15 mmol, 2.5 M in <sup>n</sup>Hexan) mittels einer Spritze zu getropft und die Lösung färbte sich tief blau. Nach 5 min wurde zur Lösung Benzaldehyd (0.03 mL, 0.33 mmol) tropfenweise zugegeben und nach einigen Minuten färbte sich die Lösung grün. Anschließend wurde eine Lösung von H<sub>2</sub>O in THF (0.2 mL, 1.11 mmol, 5.56 M) zu getropft und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:1) aufgereinigt. Nach der ersten Fraktion wurde auf ein Gemisch von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether/Et<sub>2</sub>O (5:1:1) gewechselt und es wurde Verbindung **5d** in einer Ausbeute von 28 % (30 mg) erhalten. Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **5d** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit <sup>n</sup>Pentan erhalten werden.

#### Variante mit Tropon:

In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde Verbindung **4** (200 mg, 0.23 mmol) in THF (15 mL) gelöst und auf -80 °C gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von <sup>n</sup>BuLi in Hexan (0.12 mL, 0.30 mmol, 2.5 M in <sup>n</sup>Hexan) mittels einer Spritze zu getropft und die Lösung färbte sich tief blau. Nach 10 min wurde zur Lösung Tropon (0.30 mL, 0.71 mmol) tropfenweise zugegeben und nach einigen Minuten färbte sich die Lösung braun und später rot. Nach 7 h wurde eine Lösung von H<sub>2</sub>O in THF (0.4 mL, 2.22 mmol, 5.56 M) zu

getropft und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:1) aufgereinigt. Nach der ersten Fraktion wurde auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 %) gewechselt und es wurde Verbindung **5d** in einer Ausbeute von 15 % (30 mg) erhalten. Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **5d** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $n$ -Pentan erhalten werden.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.3 – 7.2 (m, 5H, Ar-H), 7.2 – 7.1 (m, 3H, Ar-H), 6.9 (qd,  $J$  = 3.4 Hz,  $J$  = 7.1 Hz, 4H, Ar-H), 6.7 – 6.6 (m, 3H Ar-H), 55.2 (s, 1H, OH), 3.7 – 3.6 (m, 1H, CPhOH-H), 2.6 (s, 3H), 2.5 (s, 3H), 2.2 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 3H), 2.2 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 1.9 (s, 3H), 1.7 (s, 3H), 1.7 (s, 3H), 1.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

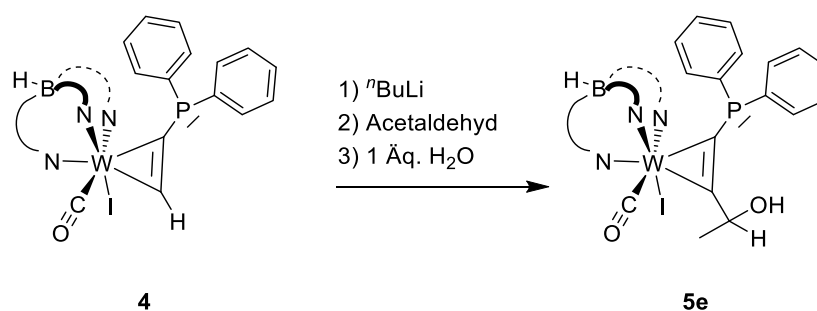
**$^{31}\text{P}$  NMR** (122 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 16.5 ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 234.0 (d,  $J$  = 2.8 Hz, WCO), 214.1 (d,  $J$  = 5.7 Hz,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ), 205.4 (d,  $J$  = 52.9 Hz,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ ), 152.9 (d,  $J$  = 2.7 Hz), 149.2, 143.3, 141.8, 140.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 139.0 (d,  $J$  = 10.2 Hz), 138.7, 134.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.0 – 127.6 (Ph-C, 15 Signale, teilweise überlagert), 113.4 (3C,  $\text{CCH}_3$ ), 80.7 (COH), 19.7, 19.5, 17.4, 14.7, 11.4, 11.3, 10.8, 8.7 ( $\text{CH}_3$ ), 8.4 (d,  $J$  = 2.6 Hz,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{BIN}_6\text{O}_2\text{PW}$  (994.37 g mol $^{-1}$ ): C 48.32 (48.745), H 4.56 (4.560), N 8.45 (8.469).

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2555 (w, BH), 1910 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Darstellung von $\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CHMeOH})$ (**5e**)



In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde Verbindung **4** (200 mg, 0.22 mmol) in THF (14 mL) gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von  $n\text{BuLi}$  in Hexan (0.12 mL, 0.3 mmol, 2.5 M in  $n\text{Hexan}$ ) mittels einer Spritze zu getropft und die Lösung färbte sich tief blau. Nach 20 min wurde zur Lösung Acetaldehyd (0.03 mL, 0.53 mmol) tropfenweise zugegeben und nach einigen Minuten färbte sich die Lösung grün. Anschließend wurde eine Lösung von  $\text{H}_2\text{O}$  in THF (0.4 mL, 2.22 mmol, 5.56 M) zu getropft und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen

der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:1) aufgereinigt. Nach der ersten Fraktion wurde auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 %) gewechselt und es wurde Verbindung **5e** in einer Ausbeute von 55 % (116 mg) erhalten. Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **5d** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $n$ -Pentan erhalten werden.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.3 – 7.2 (m, 5H, Ar-*H*), 7.2 – 7.0 (m, 1H, Ar-*H*), 6.9 (td,  $J$  = 1.5 Hz,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.7 – 6.6 (m, 2H, Ar-*H*), 5.9 – 5.8 (m, 1H, COH-*H*), 2.7 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.6 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.3 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.2 (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.9 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.8 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.6 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.4 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.3 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 3H, COH- $\text{CH}_3$ ) ppm. (Das Proton der Hydroxylgruppe konnte nicht detektiert werden.)

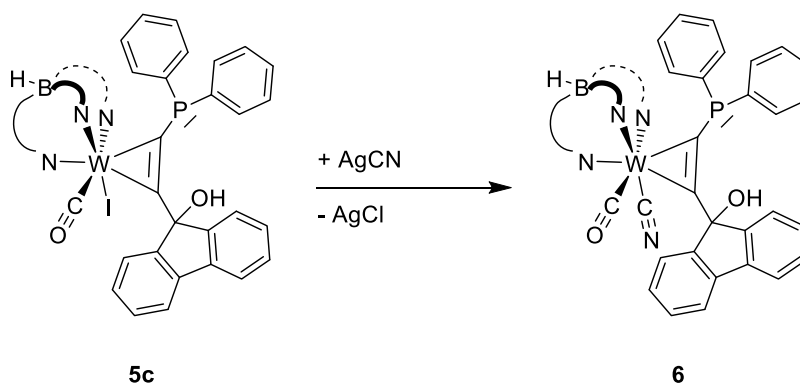
**$^{31}\text{P}$  NMR** (122 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.7 ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 234.3 (d,  $J$  = 2.5 Hz, WCO), 219.4 (d,  $J$  = 4.7 Hz,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ), 206.4 (d,  $J$  = 50.6 Hz,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ ), 153.0, 152.8, 147.9, 143.3, 142.0, 140.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 137.5 (d,  $J$  = 9.1 Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 135.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.3, 134.0, 133.8, 133.5, 129.2, 128.4, 128.2, 127.9, 127.4 (Ph-CH), 127.3, 21.1 (CH), 113.4, 113.3, 113.1 ( $\text{CCH}_3$ ), 19.2, 19.0, 17.1, 15.4 (COH- $\text{CH}_3$ ), 11.3, 11.1, 10.7 ( $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ), 8.6, 8.3, 8.2 ( $\text{Tp}^*\text{-CH}_3$ ) ppm.

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{BIN}_6\text{O}_2\text{PW}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1017.22 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 42.51 (42.83), H 4.64 (4.67), N 8.62 (8.64).

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2552 (w, BH), 1904 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Darstellung von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CFluOH})]$ (**6**)



In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkcolben wurde die grüne Lösung von **5c** (150 mg, 0.14 mmol) und AgCN (24.4 mg, 0.182 mmol) in Ethylpropionat (20 mL) unter Rückfluss für 24 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt durch Celite filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der der blau-grüne Rückstand wurde durch Umkristallisation gereinigt. Mittels Gasphasendiffusion von  $n$ -Pentan in eine

konzentrierte Lösung des Rohprodukts in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten blaugrüne Kristalle erhalten werden (70 mg, 50%), die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.9 – 7.8 (m, 1H, Ar-*H*), 7.4 – 7.2 (m, 6H, Ar-*H*), 7.2 – 7.1 (m, 1H, Ar-*H*), 7.0 (br. s, 2H), 6.7 (br. s, 4H), 6.4 (br. s, 4H), 4.8 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, OH), 2.9 (s, 3H), 2.5 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), 1.9 (s, 6H), 1.8 (s, 3H), 1.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

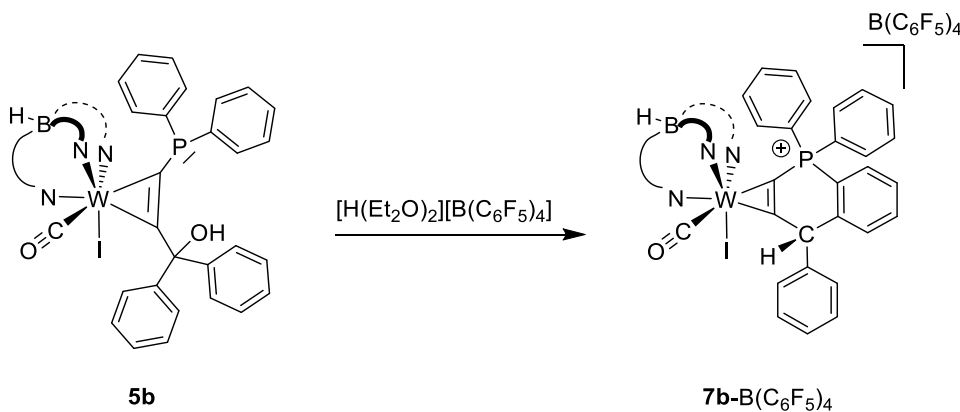
**$^{31}\text{P-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 15.0 ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 236.9 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.3 Hz, WCO), 219.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.5 Hz,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ), 213.0 (d,  $J$  = 48.6 Hz,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ ), 152.9 (CCH), 152.3 (d, ), 151.9, 149.4, 148.7 (CCH), 144.3, 144.1, 144.0 (CCH<sub>3</sub>), 142.0, 141.0, 139.8 (CCH<sub>3</sub>), 133.5 - 120.8 (Ph-C, 20 Signale, teilweise überlagert), 114.0, 113.7 (CCH<sub>3</sub>), 91.3 (COH), 16.3, 15.7, 15.6, 15.4, 11.6, 11.3, 10.9, 8.6, 8.5 (CCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2556 (w, BH), 2099 (w, CN), 1934 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{70}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_{20}\text{IN}_6\text{OPW}$  (967,56  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 58.34 (58.25), H 4.90 (4.92), N 10.13 (10.09).

#### Darstellung von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{I})(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CHPh}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**7b-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**)



In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkkolben wurde eine grüne Lösung von **5b** (50 mg, 0.047 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) tropfenweise mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (39 mg, 0.047 mmol in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) versetzt und bei Raumtemperatur für 75 min gerührt. Es wurde ein Farbwechsel von grün über rotbraun zu gelb beobachtet. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:1) gereinigt und es wurde das Produkt **7b-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** als gelbes Pulver (31 mg, 40 %) erhalten. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **7b-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** in Toluol erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.9 – 7.8 (m, 3H, Ar-*H*), 7.8 – 7.7 (m, 3H, Ar-*H*), 7.6 (td,  $J$  = 3.8 Hz,  $J$  = 7.9 Hz, 3H, Ar-*H*), 7.4 – 7.3 (m, 8H, Ar-*H*), 6.9 (ddd,  $J$  = 1.2 Hz,  $J$  = 8.4 Hz,  $J$  = 13.4 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.5 (d,  $J$  = 4.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 2.6 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (122 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.9 ppm.

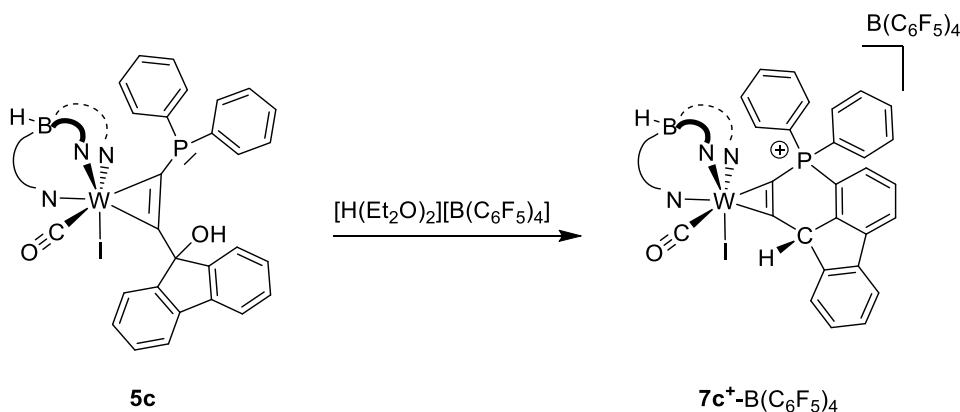
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.8, 153.2 ( $\text{CCH}_3$ ), 149.0, 148.7, 146.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 144.4, 143.5 ( $\text{CCH}$ ), 142.3, 136.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 135.6 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 3.1 Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 135.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 2.0 Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.7, 134.2, 134.2, 133.8, 133.7, 133.3, 133.2, 132.1, 132.0, 130.7, 130.5, 129.9, 129.8, 129.7, 129.6, 128.8 (Ar-*CH*), 114.9, 114.2, 113.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 113.6 ( $\text{CCCH}$ ), 22.5, 17.9, 17.3, 13.7, 11.5, 10.8, 8.4, 8.4, 8.1 ( $\text{CCH}_3$ ) ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine Signale für  $\text{WCO}$ ,  $\text{WC}_{\text{syn}}$  und  $\text{WC}_{\text{anti}}$  detektiert werden.

**$^{19}\text{F NMR}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -132.3 – -132.7 (m, br, *o*-F), -163.3 (t,  $J_{\text{F-F}}$  = 20.5 Hz, *p*-F), -166.9 (t,  $J_{\text{F-F}}$  = 19.7 Hz, *m*-F) ppm.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2566 (w, BH), 1975 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{70}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_{20}\text{IN}_6\text{OPW}$  (1732,50  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 48.47 (48.45), H 2.91 (2.92), N 4.85 (4.84).

#### Darstellung von $[\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CHFlu})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**7c-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**)



In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkcolben wurde eine grüne Lösung von **5c** (50 mg, 0.047 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) tropfenweise mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (39 mg, 0.047 mmol in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es wurde ein Farbwechsel von grün über rotbraun zu gelb beobachtet. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mittels Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Rohproduktes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Es wurde **7c-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>** als gelber kristalliner Feststoff (28 mg,

37 %) erhalten. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **7b**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> in Toluol erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.0 – 7.9 (m, 1H, Ar-*H*), 7.9 (ddt,  $J$  = 3.4 Hz,  $J$  = 6.7 Hz,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.7 (td,  $J$  = 5.1 Hz,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 10.4 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.5 – 7.4 (m, 3H, Ar-*H*), 7.4 – 7.4 (m, 3H, Ar-*H*), 7.2 – 7.1 (m, 4H, Ar-*H*), 6.6 (ddd,  $J$  = 1.3 Hz,  $J$  = 8.3 Hz,  $J$  = 13.4 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.5 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H, WCC-*H*), 2.7 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.5 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.4 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.2 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.9 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.8 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.7 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.3 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.1 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 10.9 ppm.

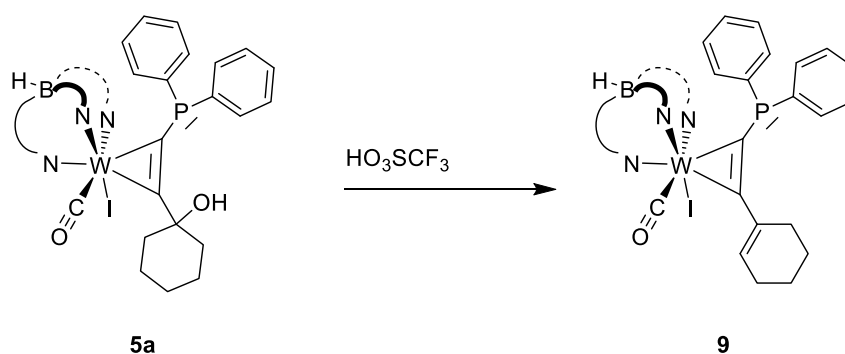
**<sup>19</sup>F NMR** (471 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -133.0 – -133.2 (s, br, *o*-F), -163.8 (t,  $J_{F-F}$  = 20.1 Hz, *p*-F), -167.6 (t,  $J_{F-F}$  = 19.2 Hz, *m*-F) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 149.2, 145.1, 144.2, 143.0 (CCH<sub>3</sub>), 135.2, 134.4, 134.3, 132.7, 132.6, 131.2, 131.0, 130.5, 130.3, 130.1, 130.0, 129.0 (Ph-*C*), 115.5 (CCH<sub>3</sub>), 114.6 (CCH<sub>3</sub>), 18.1, 17.5, 14.2, 11.7, 11.2, 11.2, 8.6, 8.4, 8.3 (CCH<sub>3</sub>) ppm. Aufgrund geringer Löslichkeit in allen NMR-Lösemitteln konnte ein <sup>13</sup>C-Spektrum nur unvollständig aufgenommen werden.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2522 (w, BH), 1976 (s, CO) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für C<sub>70</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>F<sub>20</sub>IN<sub>6</sub>OPW (1730,49 g·mol<sup>-1</sup>): C 48.47 (48.45), H 2.91 (2.92), N 4.85 (4.84).

### Darstellung von [Tp\*WI(CO)- $\eta^2$ -C<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(CCyc)] (**9**)



In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenk Kolben wurde zur grüne Lösung von **5a** (250 mg, 0,25 mmol in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) eine Lösung von HO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (44  $\mu$ L, 0,51 mmol in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zugetropft und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde ein Farbwechsel von grün nach gelb beobachtet, der nach 72 h wieder zu grün zurück wechselte. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt. Der grüne Rückstand wurde durch Überschichten einer konzentrierten Lösung des Rohproduktes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit *n*-Pentan

aufgereinigt. Es wurde das Produkt **9** (112 mg, 45%) als grüner Feststoff erhalten. Auf diese Weise sind ebenfalls für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.2 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.1 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.1–7.0 (m, 4H, Ar-*H*), 6.8 (dt,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 27.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 6.2 (s, 1H, Olefin), 2.8 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.6 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.4 (s, 1H), 2.4–2.3 (m, 1H), 2.3–2.3 (m, 1H), 2.2 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.2 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.1 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.9 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H), 1.9 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.8 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.6 (m, 4H), 1.6 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.4 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>) ppm.

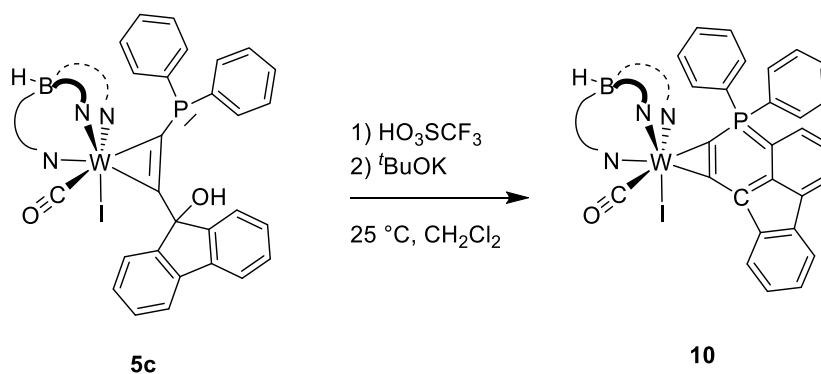
**<sup>31</sup>P NMR** (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 16.9 ppm.

**<sup>13</sup>C NMR**: Kein Spektrum aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen NMR-Lösemitteln.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2557 (w, BH), 1912 (s, CO) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse**: ber. (gef.) für C<sub>39</sub>H<sub>47</sub>BiN<sub>6</sub>OPW·C<sub>0.5</sub>HCl (968.37 g·mol<sup>-1</sup>): C 48.37 (47.09), H 4.89 (4.80), N 8.68 (8.27).

#### Darstellung von Tp\*W(CO)- $\eta^2$ -C<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(CFlu) (**10**)



In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkkolben wurde **5c** (132 mg, 0,12 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst, mit HO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> (0,013 mL, 0,15 mmol) versetzt und 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es fand ein Farbwechsel von grün nach gelb statt. Anschließend wurde <sup>t</sup>BuOK (17 mg, 0,15 mmol) zugegeben, wodurch sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, wurde das schwarze Rohprodukt säulenchromatisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (6:1) gereinigt und das Produkt **10** (61 mg, 58 %) als dunkelgrünes Pulver erhalten. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden mittels langsamer Diffusion von <sup>n</sup>Pentan in eine konzentrierte Lösung von **10** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.

Als alternative Syntheseroute kann auch direkt **7c<sup>+</sup>** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 1 Äq. <sup>t</sup>BuOK versetzt werden. Die Reaktion ist nach einigen Minuten abgeschlossen. Die Aufreinigung erfolgt analog bei besseren Ausbeuten.



**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.7 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 8.3 (ddd,  $J$  = 0.9 Hz,  $J$  = 2.0 Hz,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 8.2 (dt,  $J$  = 1.1 Hz,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 7.6 (ddd,  $J$  = 1.2 Hz,  $J$  = 7.1 Hz,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 7.6–7.5 (m, 1H), 7.4–7.3 (m, 3H), 7.3 (s, 2H), 7.2–7.1 (m, 3H), 7.1 (td,  $J$  = 3.2 Hz,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 6.8 (ddd,  $J$  = 1.3 Hz,  $J$  = 8.3 Hz,  $J$  = 12.8 Hz, 2H), 2.9 (s, 3H), 2.6 (s, 3H), 2.4 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.5 (s, 3H), 1.1 (s, 3H), 0.8 (s, 3H) ppm.

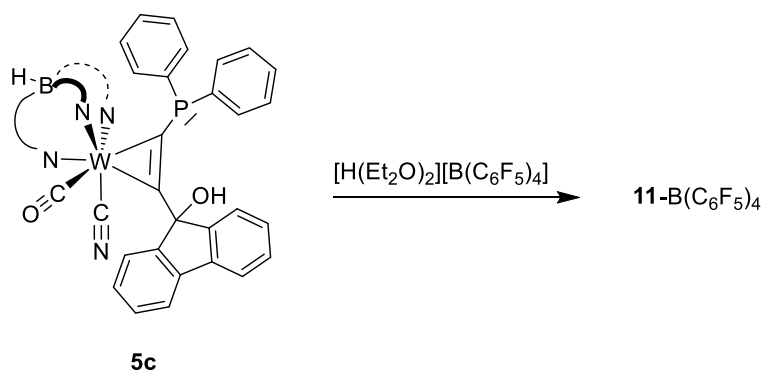
**$^{31}\text{P}$  NMR** (122 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.9 ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = (Aufgrund geringer Löslichkeit keine Signale für  $\text{WCO}$ ,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ , gefunden) 153.7, 152.9, 142.2, 141.4, 141.0, 138.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 133.6–119.8 (Ph-C, 24 Signale, teilweise überlagert), 117.5 ( $\text{WCC}$ ), 113.5, 113.4, 112.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 17.8, 17.8, 12.8, 11.5, 11.1, 10.9, 8.5, 8.4, 8.2 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2551 (w, BH), 1906 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{70}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_{20}\text{IN}_6\text{OPW}$  ( $1050.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 52.60 (52.60), H 4.32 (4.30), N 8.00 (7.94).

#### Darstellung von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CHFlu})][\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_4]$ (**11-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>**)

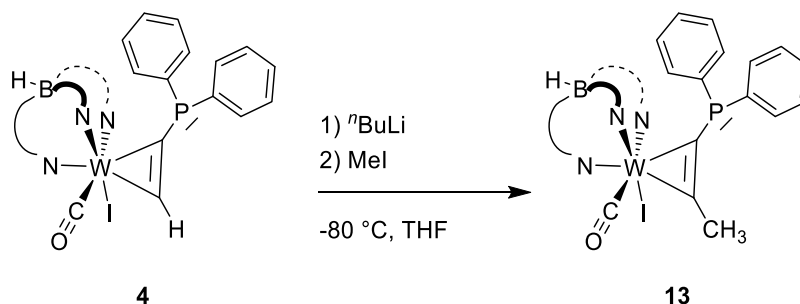


**$^1\text{H}$  NMR** (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 8.6 – 8.5 (m, 1H), 8.2 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 8.1 – 8.0 (m, 1H), 7.9 (s, 1H), 7.8 – 7.6 (m, 9H), 7.4 – 7.3 (m, 1H), 7.2 (td,  $J$  = 3.8 Hz,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 6.8 (dd,  $J$  = 7.6 Hz,  $J$  = 14.3 Hz, 2H), 2.8 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.7 (s, 3H), 1.5 (s, 3H), 0.5 (s, 3H) ppm.

**$^{31}\text{P}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 10.9 ppm.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2566 (w, BH), 2117 (w, CN), 1991 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Darstellung von $\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{Me})$ (**13**)



In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben wurde Verbindung **4** (800 mg, 0.90 mmol) in THF (45 mL) gelöst und auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von  $^n\text{BuLi}$  in Hexan (0.48 mL, 1.2 mmol, 2.5 M in  $^n\text{Hexan}$ ) mittels einer Spritze zu getropft und die Lösung färbte sich tief blau. Nach 20 min wurde zur Lösung Methyljodid (0.24 mL, 3.86 mmol) tropfenweise zugegeben und die Lösung wurde 4 h im sich erwärmenden Kühlbad gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile der grünen Lösung im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:1) aufgereinigt. Es wurde eine Fraktion erhalten mit dem Produkt **5e** in einer Ausbeute von 87 % (700 mg) erhalten. Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle konnten durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **13** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $^n\text{Pentan}$  erhalten werden.

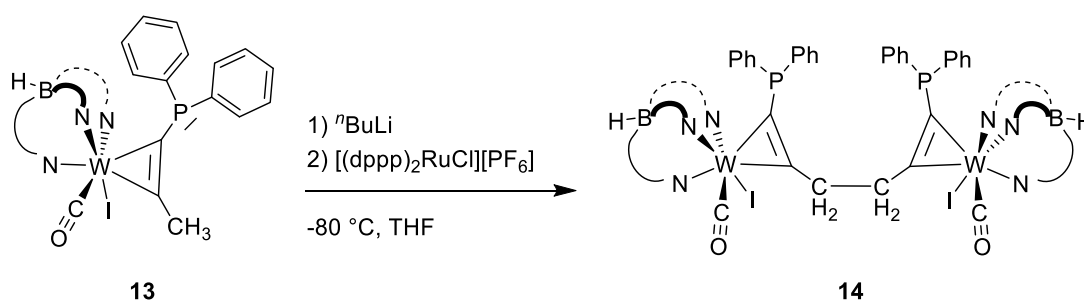
**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.3 – 7.0 (m, 6H, Ar-*H*), 6.9 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.5 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 2H, Ar-*H*), 3.1 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 0.8 Hz, 3H), 2.7 (s, 3H), 2.6 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.8 (s, 3H), 1.4 (s, 3H), 1.3 (s, 3H) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 16.3 ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 233.0 (d,  $J$  = 3.4 Hz, (WCO), 215.2 (d,  $J$  = 3.3 Hz,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ), 206.2 (d,  $J$  = 50.5 Hz,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ ), 153.2, 153.0, 148.8, 143.0, 141.9, 140.4, ( $\text{CCH}_3$ ), 136.7 (d,  $J$  = 11.5 Hz, *ipso*-Ph), 134.7 (*ipso*-Ph), 134.2, 134.1, 133.8, 133.7, 129.2, 128.4, 128.3, 128.1, 127.6, 127.4 (Ph-C), 113.4, 113.3, 113.2 ( $\text{CCH}_3$ ), 24.0, 19.1, 18.9, 17.1, 11.4, 11.2, 10.8, 8.6, 8.4, 8.3 ( $\text{CCH}_3$ ) ppm.

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{BIN}_6\text{OPW}$  (902.27  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 45.26 (45.47), H 4.58 (4.62), N 9.31(9.24).

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2552 (w, BH), 1909 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ . IR (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2548 (w, BH), 1893 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Darstellung von (Tp\*WI(CO)- $\eta^2$ -C<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>))<sub>2</sub> (14)**

In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkkolben wurde Verbindung **13** (100 mg, 0.11 mmol) in THF (15 mL) gelöst und auf -80 °C gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von  $n\text{BuLi}$  in Hexan (0.06 mL, 0.15 mmol, 2.5 M in  $n\text{Hexan}$ ) mittels einer Spritze zu getropft und die Lösung färbte sich tief rot. Nach 5 min wurde zur Lösung von  $[(\text{dppp})_2\text{RuCl}][\text{PF}_6]$  (128.4 mg, 0.11 mmol, 3mL THF) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich im Abgedeckten EtOH-Kühlbad über 3 h und die Lösung färbte sich grün. Das Lösemittel wurde auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewechselt und filtriert. Die Lösung wurde aufkonzentriert. Durch das eindiffundiert von  $n\text{Pentan}$  ist das Produkt **14** (15 mg, 13 %) als grüner, kristalliner Feststoff erhalten worden. Darunter fanden sich auch geeignete Einkristalle für die Einkristallstrukturanalytik.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.4 (ddd,  $J$  = 2.9 Hz,  $J$  = 6.5 Hz,  $J$  = 8.6 Hz, 4H, Ar- $H$ ), 7.2 – 7.2 (m, 6H, Ar- $H$ ), 7.1 (td,  $J$  = 1.3 Hz,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, Ar- $H$ ), 6.9 (td,  $J$  = 1.5 Hz,  $J$  = 7.7 Hz, 4H, Ar- $H$ ), 6.7 – 6.6 (m, 4H, Ar- $H$ ), 4.1 – 4.0 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.9 – 3.8 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.8 (s, 6H), 2.6 (s, 6H), 2.5 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 6H), 2.3 (s, 6H), 2.2 (s, 6H), 1.8 (s, 7H), 1.8 (s, 6H), 1.5 (s, 6H), 1.4 (s, 6H) ppm.

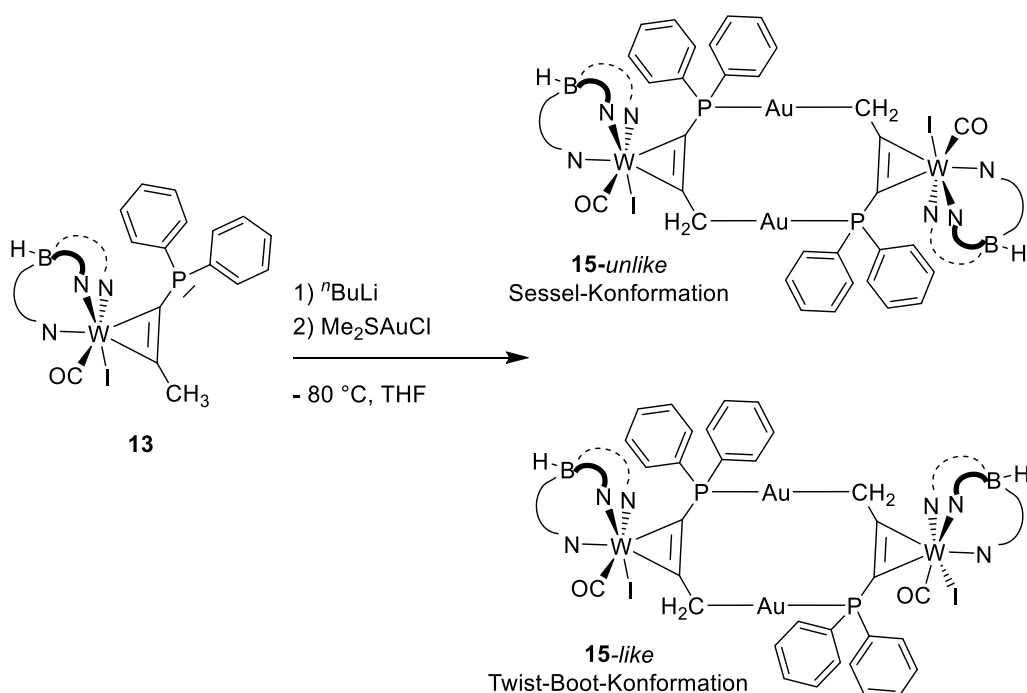
**$^{31}\text{P NMR}$**  (122 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.3 ppm.

**$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.1, 153.0, 149.1, 142.9, 141.7, 140.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 134.4, 134.2, 134.0, 129.7, 128.9, 128.9, 128.0, 127.5, 127.4 (Ph- $\text{C}$ ), 113.3 (d,  $J$  = 3.0 Hz), 32.7 ( $\text{CH}_2$ ), 19.3, 17.3, 14.7, 11.4, 11.3, 10.9, 8.7, 8.5, 8.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. (Aufgrund geringer Löslichkeit wurde kein vollständiger Signalsatz erhalten)

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{68}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{I}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}_2$  (1802.53 g·mol<sup>-1</sup>): C 45.31 (45.31), H 4.47 (4.48), N 9.32(9.39).

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2558 (w, BH), 1920 (s, CO) cm<sup>-1</sup>.

### Darstellung von $(\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CH}_2)\text{Au})_2$ (**15**)



In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkkolben wurde Verbindung **4** (100 mg, 0.11 mmol) in THF (8 mL) gelöst und auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von  $n\text{BuLi}$  in Hexan (0.06 mL, 0.15 mmol, 2.5 M in  $n\text{Hexan}$ ) mittels einer Spritze zu getropft und die Lösung färbte sich tief rot. Alle weiteren Arbeiten geschahen unter Ausschluss von Licht. Nach 10 min wurde eine Lösung von  $\text{Me}_2\text{SAuCl}$  (32.8 mg, 0.11 mmol) in THF (5 mL) tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 3 h im sich erwärmenden Kühlbad gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile der grünen Lösung im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, filtriert und durch das Eindiffundieren von  $n\text{Pentan}$  umkristallisiert. Das Isomerengemisch aus **15-unlike** und **16-like** wurde in einer Ausbeute von 38 % (48 mg) erhalten. Die Produkte wurden durch fraktionierte Kristallisation (an Licht) getrennt. Dabei zeigte sich, dass Verbindung **15-unlike** eine etwas bessere Löslichkeit (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) besitzt als Komplex **15-like**.

Für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von  $n\text{Pentan}$  in eine konzentrierte Lösung des Rohproduktes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden. Im Falle von **15-unlike** gelang es außerdem geeignete Kristalle auch durch das Verdampfen des Lösemittels einer konzentrierten Lösung von **15-unlike** in THF zu erhalten.

**Verbindung 15-unlike**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.5 (ddd,  $J$  = 1.4 Hz,  $J$  = 8.3 Hz,  $J$  = 13.0 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.3 – 7.3 (m, 2H, Ar-*H*), 7.2 (td,  $J$  = 2.2 Hz,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.1 – 7.0 (m, 4H, Ar-*H*), 4.5 (ddd,  $J$  = 2.0 Hz,  $J$  = 6.7 Hz,  $J$  = 11.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.8 (ddd,  $J$  = 2.0 Hz,  $J$  = 6.7 Hz,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.7 (s, 3H), 2.6 (s, 3H), 2.5 (s, 3H), 2.4 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 1.8 (s, 6H), 1.4 (s, 3H), 1.2 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 45.9 ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 45.9 ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR**: Zu geringe Löslichkeit in allen gängigen NMR-Lösemitteln

**Elementaranalyse**: ber. (gef.) für C<sub>68</sub>H<sub>80</sub>Au<sub>2</sub>B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>2</sub> (2196.46 g·mol<sup>-1</sup>): C 38.12 (37.81), H 3.91 (3.91), N 7.41 (7.36).

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2556 (w, BH), 1900 (s, CO) cm<sup>-1</sup>. **IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2554 (w, BH), 1894 (s, CO) cm<sup>-1</sup>.

**Verbindung 15-like**

**<sup>1</sup>H NMR** (250 MHz, THF):  $\delta$  = 7.7 – 7.5 (m, 2H, Ph-*H*), 7.4 – 7.2 (m, 4H, Ph-*H*), 7.2 – 7.1 (m, 4H, Ph-*H*), 3.4 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.3 – 3.3 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.6 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.6 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.5 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.8 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

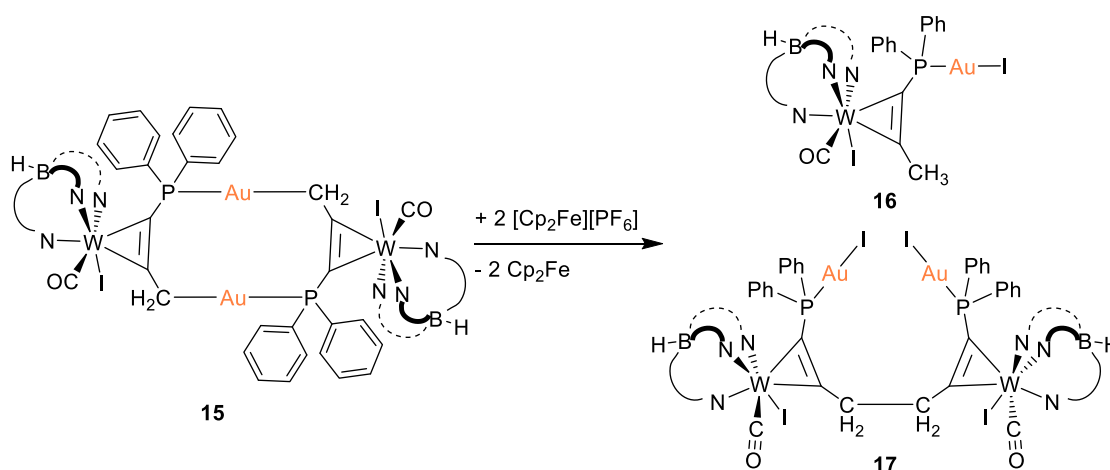
**<sup>31</sup>P NMR** (101 MHz, THF):  $\delta$  = 51.3 ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR**: Zu geringe Löslichkeit in allen gängigen NMR-Lösemitteln

**Elementaranalyse**: ber. (gef.) für C<sub>68</sub>H<sub>80</sub>Au<sub>2</sub>B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2281.39 g·mol<sup>-1</sup>): C 36.33 (37.10), H 3.62 (3.65), N 7.37 (7.66).

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2556 (w, BH), 1900 (s, CO) cm<sup>-1</sup>. **IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2554 (w, BH), 1894 (s, CO) cm<sup>-1</sup>.

**Darstellung von  $(\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CH}_2)\text{AuI})_2$  und Darstellung von  $\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})-\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CH}_3)\text{AuI}$  (**16** & **17**)**



In einem ausgeheiztem 50 mL Schlenkcolben wurde Verbindung **15-unlike** (52.5 mg, 23.1  $\mu\text{mol}$ ) an Licht in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (14 mL) gelöst. Unter Rühren wurde  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  (15.3 mg, 23.1  $\mu\text{mol}$ ) im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Lösung färbte sich von hellgrün nach tief-rot. Nach dem Rühren über Nacht wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (4 mal 5 mL) gewaschen bis die Waschlösung farblos blieb. Durch das Eindiffundieren von  $n$ -Pentan in eine konzentrierte Lösung des Rohproduktes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden **16** und **17** durch fraktionierte Kristallisation erhalten. Darunter befanden sich auch für die Einkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle.

**Verbindung 16**

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.4 (s, 2H, Ph-*H*), 7.3 (s, 4H, Ph-*H*), 7.2 (s, 2H, Ph-*H*), 7.1 (s, 2H, Ph-*H*), 3.5 (s, 3H,  $\text{WCCH}_3$ ), 2.6 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.3 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.3 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (d,  $J$  = 0.8 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.9 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.8 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$  NMR** (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 36.8 ppm.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2560 (w, BH), 1926 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Verbindung 17**

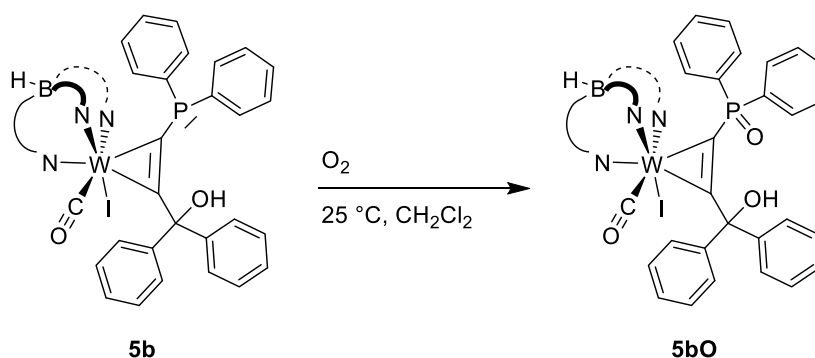
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.4 (s, 4H, Ph-*H*), 7.3 (s, 8H, Ph-*H*), 7.2 (s, 4H, Ph-*H*), 7.1 (s, 4H, Ph-*H*), 3.4 (q,  $J$  = 2.0 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.7 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.4 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.3 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.1 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.9 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.8 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.2 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$  NMR** (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 38.2 ppm.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2560 (w, BH), 1926 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

## Am Phosphor oxidierte Spezies

### Darstellung von $\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{POPh}_2)(\text{CPh}_2\text{OH})$ (**5b**)



In einem 50 mL Kolben wurde **5b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mehrere Tage in Gegenwart von Luft gerührt, bis sich die grüne Lösung gelb färbte. Das Produkt wurde durch Kristallisation aufgereinigt. Dafür wurde die Lösung eingeeengt und  $n$ -Pentan eindiffundiert. Das Produkt **5bO** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Auf diese Weise sind ebenfalls für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden (siehe **Abbildung A5**)

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 8.8 (s, 1H, OH), 8.4 – 8.2 (m, 2H, Ar-H), 7.8 – 7.7 (m, 2H, Ar-H), 7.5 – 7.4 (m, 2H, Ar-H), 7.3 (tddd,  $J$  = 1.5 Hz,  $J$  = 3.1 Hz,  $J$  = 5.8 Hz,  $J$  = 7.5 Hz, 7H, Ar-H), 7.1 (qd,  $J$  = 3.4 Hz,  $J$  = 8.2 Hz, 6H, Ar-H), 6.7 (ddd,  $J$  = 1.3 Hz,  $J$  = 8.2 Hz,  $J$  = 12.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.6 – 6.5 (m, 2H, Ar-H), 2.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.3 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.9 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.3 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

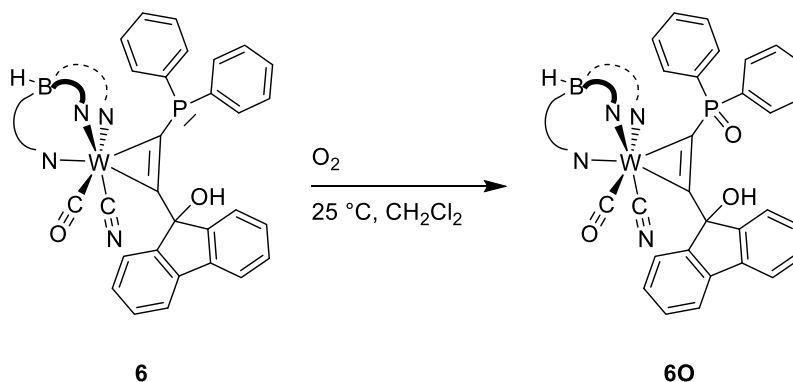
**$^{31}\text{P}$  NMR** (122 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 32.1 ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 202.6 (d,  $J$  = 68.9 Hz,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ ), 154.1, 153.6, 152.2, 149.3, 144.9, 143.8, 143.1, 142.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 132.5 – 125.7 (Ph-C, 22 Signale, teilweise überlagert), 115.2, 114.4, 113.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 84.9 (d,  $J$  = 3.6 Hz, COH), 18.4, 17.8, 15.2, 11.6, 11.4, 11.3, 8.6, 8.5, 8.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine Signale für  $\text{WCO}$  und  $\text{WC}_{\text{syn}}$  detektiert werden.

**Elementaranalyse:** ber. (gef.) für  $\text{C}_{46}\text{H}_{49}\text{BIN}_6\text{O}_3\text{PW}$  (1086.47  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 50.85 (50.74), H 4.55 (4.71), N 7.74 (7.84).

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2555 (w, BH), 1949 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Darstellung von $\text{Tp}^*\text{W}(\text{CN})(\text{CO})\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{POPh}_2)(\text{CFluOH})$ (**60**)



In einem 50 mL Kolben wurde **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mehrere Tage in Gegenwart von Luft gerührt, bis sich die grüne Lösung gelb färbte. Das Produkt wurde durch Kristallisation aufgereinigt. Dafür wurde die Lösung eingeeengt und  $n$ Pentan eindiffundiert. Das Produkt **60** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Auf diese Weise sind ebenfalls für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden.

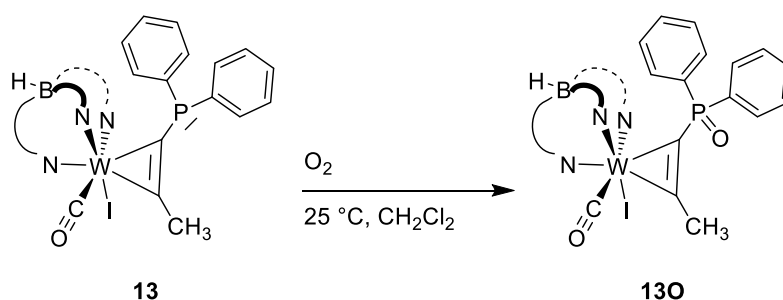
**$^1\text{H}$  NMR** (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.8 – 7.7 (m, 3H, Ph-*H*), 7.7 – 7.5 (m, 6H, Ph-*H*), 7.4 – 7.3 (m, 4H, Ph-*H*), 7.3 – 7.1 (m, 5H, Ph-*H*), 2.5 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.5 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.6 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.8 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. (*OH* wurde nicht detektiert)

**$^{31}\text{P}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 29.8 ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 153.6, 152.6, 151.7, 149.1, 147.4, 146.8, 144.7, 143.8, 142.8, 141.8, 141.4, 133.1 ( $\text{CCH}_3$ ), 132.5 - 119.8 (Ph-C, 18 Signale, teilweise überlagert), 114.4, 114.0, 113.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 91.8 (d,  $J$  = 3.2 Hz, COH), 15.9, 15.8, 15.5, 11.5, 11.3, 11.1, 8.4, 8.3, 8.3 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine Signale für  $\text{WCO}$ ,  $\text{WC}_{\text{syn}}$  und  $\text{WC}_{\text{anti}}$  detektiert werden.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  = 2558 (w, BH), 2114 (w, CN), 1951 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ . IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2552 (w, BH), 2114 (w, CN), 1951 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .



**Darstellung von  $\text{Tp}^*\text{WI}(\text{CO})\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{PPh}_2)(\text{CH}_3)$  (**130**)**

In einem 50 mL Kolben wurde **13** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mehrere Tage in Gegenwart von Luft gerührt, bis sich die grüne Lösung gelb färbte. Das Produkt wurde durch Kristallisation aufgereinigt. Dafür wurde die Lösung eingeeengt und  $n$ -Pentan eindiffundiert. Das Produkt **130** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Auf diese Weise sind ebenfalls für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden.

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.4 – 7.4 (m, 2H, Ph-*H*), 7.3 – 7.2 (m, 4H, Ph-*H*), 7.2 (td,  $J$  = 3.1 Hz,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, Ph-*H*), 7.0 (ddd,  $J$  = 1.4 Hz,  $J$  = 8.1 Hz,  $J$  = 12.4 Hz, 2H, Ph-*H*), 3.6 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 3H,  $\text{WCCH}_3$ ), 2.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.8 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.8 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.2 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$  NMR** (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.5 ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 229.6 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 3.4 Hz,  $\text{WCO}$ ), 222.8 (d,  $J$  = 4.0 Hz,  $\text{WC}_{\text{syn}}$ ), 197.9 (d,  $J$  = 88.4 Hz,  $\text{WC}_{\text{anti}}$ ), 154.4, 153.1, 149.2, 143.7, 142.1, 140.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 134.5, 133.7, 132.3, 131.4 – 127.7 (Ph-*C*, 7 Signale, teilweise überlagert), 113.6, 113.5, 113.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 24.0 ( $\text{WCCH}_3$ ), 18.6, 17.1, 14.2, 11.4, 11.1, 10.8, 8.5, 8.4, 8.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**5.4. VERSUCHSBESCHREIBUNG DER REAKTIONSVERFOLGUNGEN****NMR- spektroskopische Reaktionsverfolgung**

Eine grüne Lösung von **5b** bzw. **5c** (10 mg, 9.4  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mL) wurde in einem J.-Young-NMR Röhrchen vorgelegt und unter Inertgasbedingungen bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (7.8 mg, 9.4  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.2 mL) versetzt. Der obere Teil der Lösung färbte sich bereits rot. Das Röhrchen wurde zügig in das vorgekühlte NMR-Spektrometer (Bruker Avance 500 MHz) transferiert. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit 128 *scans* pro Messung aufgenommen. Nach jeder Messung wurde die Temperatur schrittweise erhöht.

### IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung

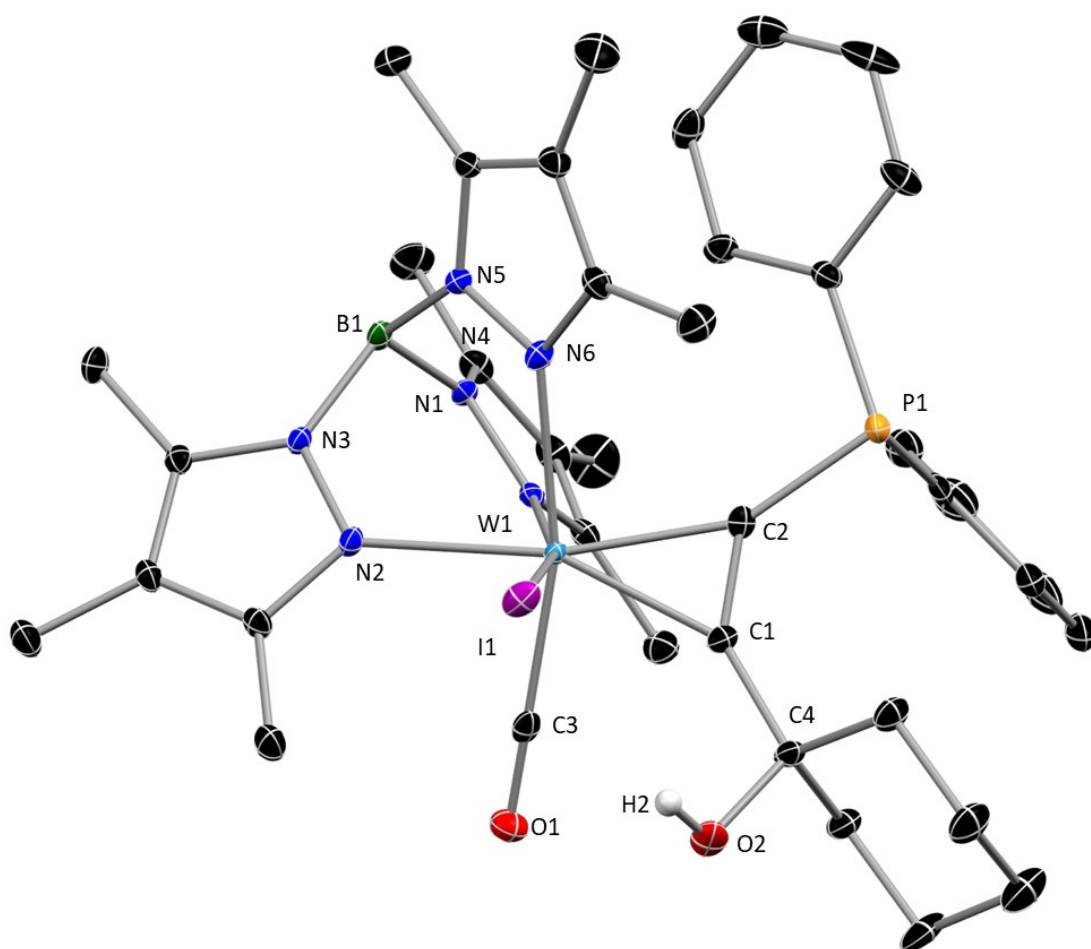
Für die Durchführung wurde in einem auf 20 °C temperierten Reaktionsgefäß unter Schutzgasbedingungen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (17 mL) vorgelegt und kontinuierlich durch die Messzelle des IR-Spektrometers (Bruker Tensor 27 mit MCT-Detektor) gepumpt. Nach erfolgter Temperierung wurde das Hintergrundspektrum aufgenommen. Anschließend wurde in das Reaktionsgefäß eine konzentrierte Lösung des Eduktkomplexes **5c** (83.3 mg, 78 µmol in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zugegeben und die Messung gestartet. Ein Spektrum wurde alle 30 s erhalten und bestand aus acht *scans*. Die Zugabe einer konzentrierten Lösung von [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (65 mg, 78 µmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.5 mL) erfolgte tropfenweise über 3 min bis das Eduktsignal verschwunden war.

Abweichend zur oberen Vorschrift wurde bei der Reaktionsverfolgung von **6** nur 13 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt, mit einer konzentrierten Lösung des Eduktkomplexes (30 mg in 2.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) versetzt und die Messung gestartet. Ein Spektrum wurde alle 30 s erhalten und bestand aus acht *scans*. Die Zugabe von [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (26 mg, 31 µmol in 1,5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) erfolgte langsam über 5 min.

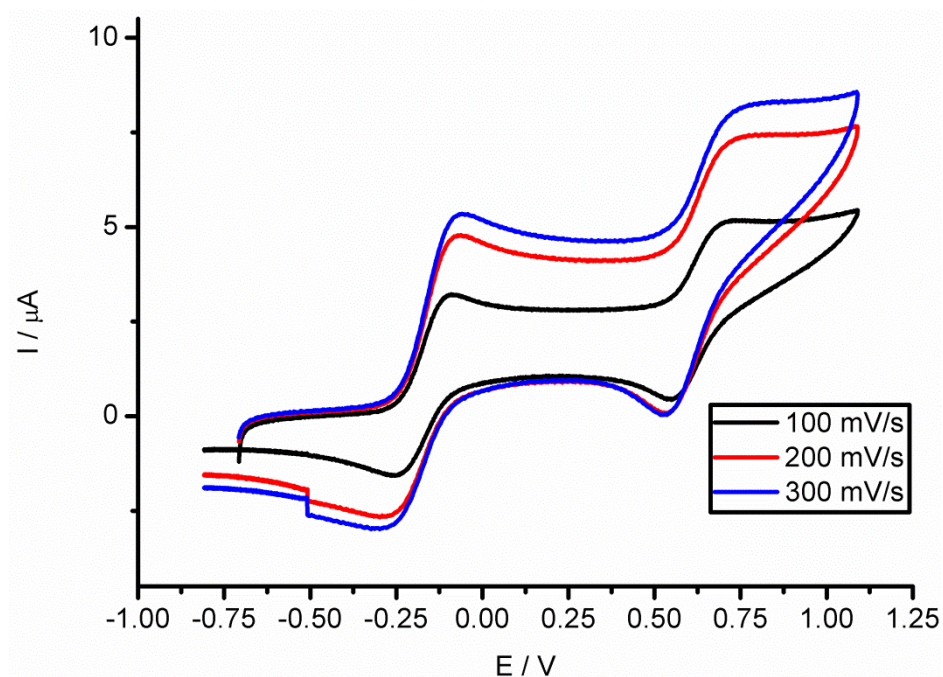
### EPR-spektroskopische Reaktionsverfolgung

Eine Probe von **5c** (10 mg, 9.4 µmol) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) wurde unter Inertgasbedingungen mit [H(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (7.8 mg, 9.4 µmol) gelöst in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mL) versetzt und in ein J.-Young-EPR Röhrchen überführt und nach 90 min in das EPR-Spektrometer (Bruker EMX CW Microspectrometer) transferiert. Die Messung wurde alle 60 min wiederholt und die Intensität des Signals nahm mit jeder Messung ab. Simulation und Auswertung der Kopplungskonstanten erfolgte mit dem Programm EPRsim32.<sup>[179]</sup>

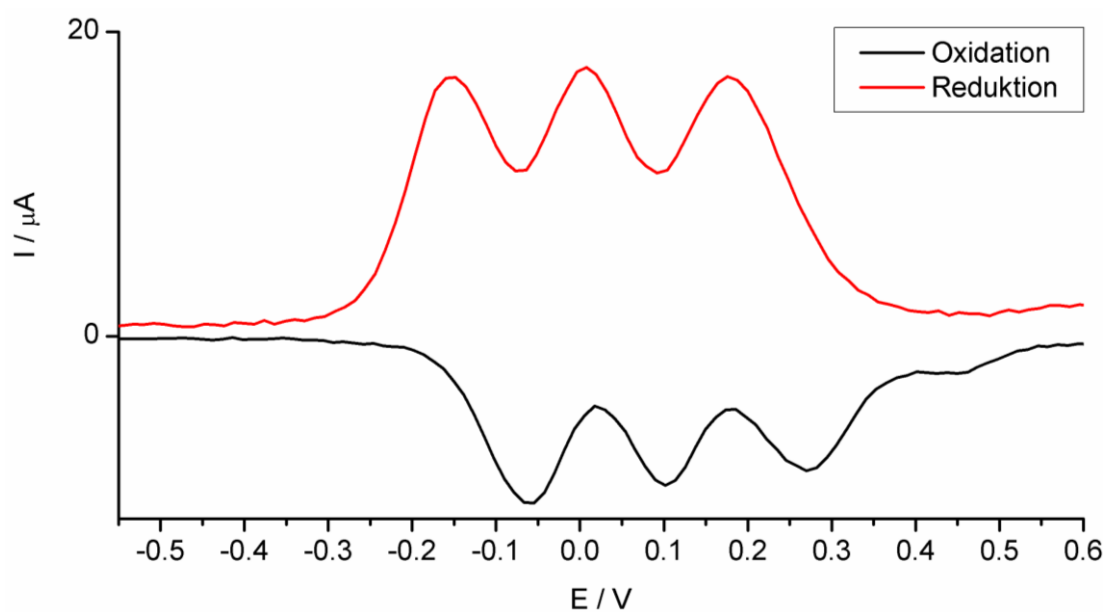
## 5.5. NICHT GEZEIGTE MOLEKÜLSTRUKTUREN UND ABBILDUNGEN



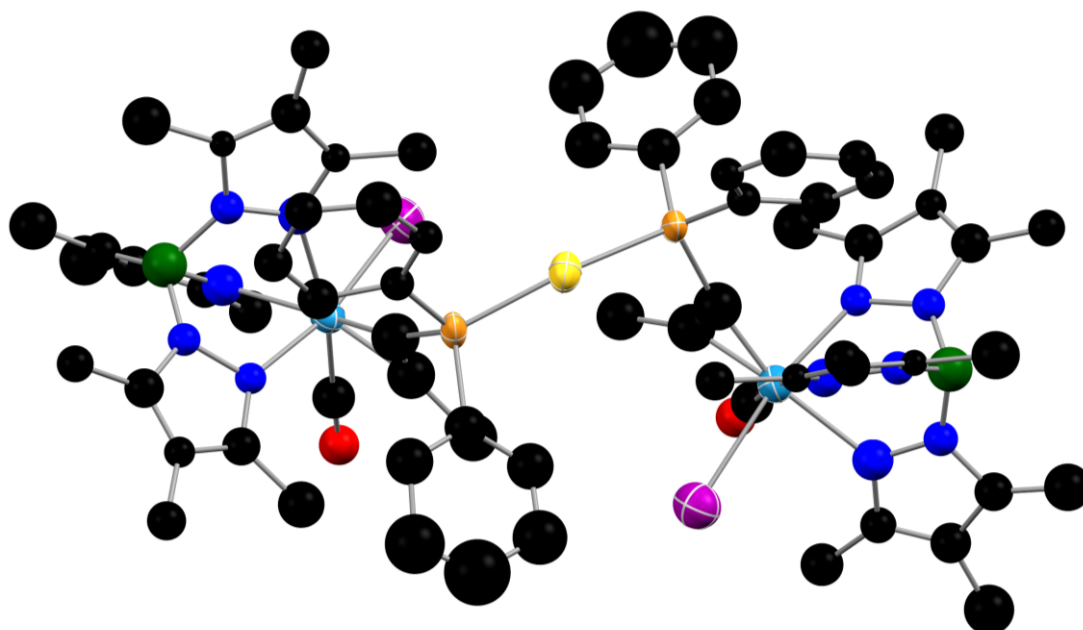
**Abbildung A1** Molekülstruktur im Kristall von **5a**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel(°)  
P1-C2 1.811(3), C1-C2 1.314(5), C1-C4 1.516(4), W1-C1 2.043(3), W1-C2 2.063(3), W1-C3 1.971(3), C2-C1-C4 141.2(3), C1-C2-P1 134.0(3).



**Abbildung A2** Zyklovoltammogramm von **10** mit zwei reversiblen Redoxprozessen bei  $E_{1/2} = -0.20$  V und  $E_{1/2} = +0.67$  V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 20 °C).

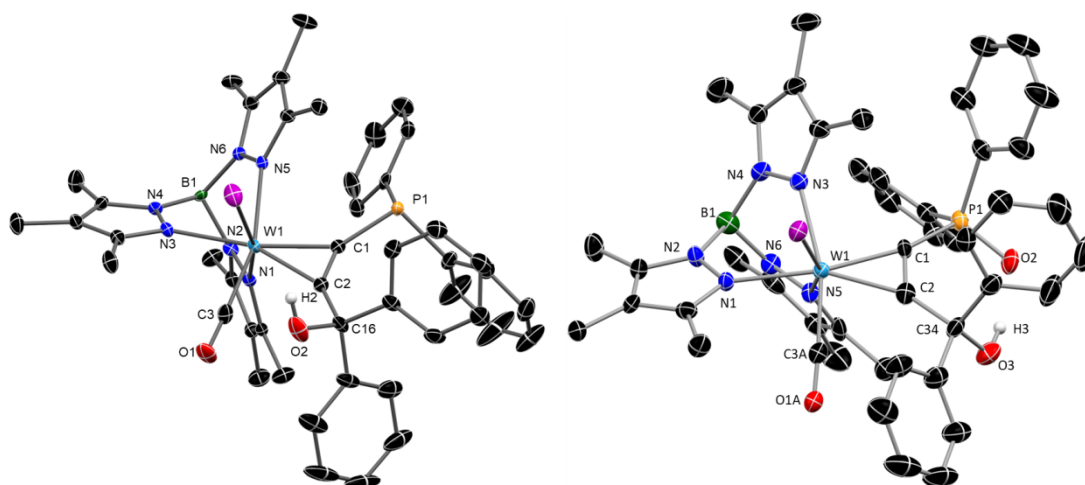


**Abbildung A3** DPV-Messung von Verbindung **15-unlike** mit drei reversiblen Oxidationswellen bei  $E_{1/2} = -90$  mV,  $E_{1/2} = +60$  mV und  $E_{1/2} = +220$  mV (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 20 °C gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  Leitsalz: 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; Arbeits- und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ).

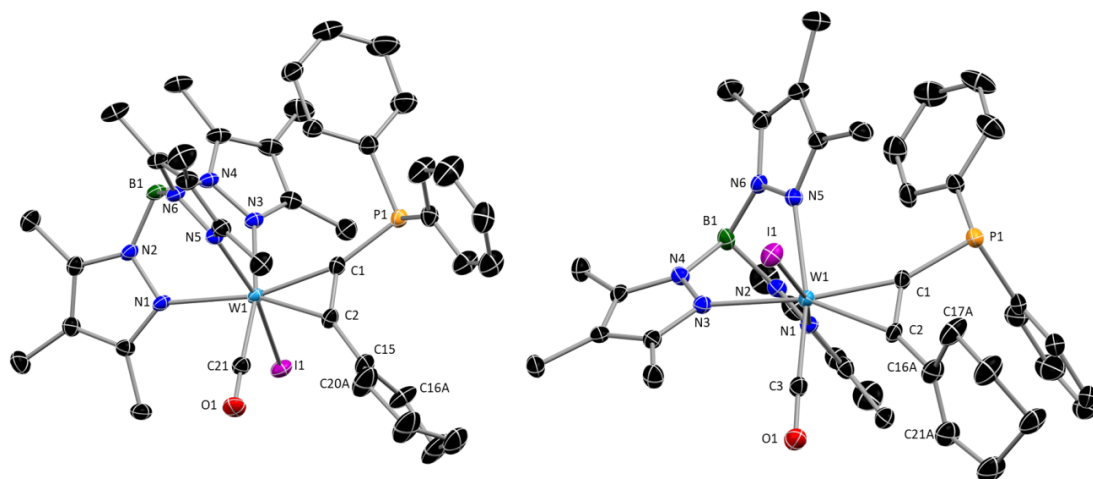


**Abbildung A4** Molekülstruktur von **18**. Aus Gründen der Übersicht wurde das Gegenion  $\text{PF}_6$  und co-kristallisiertes Lösemittel ausgeblendet.

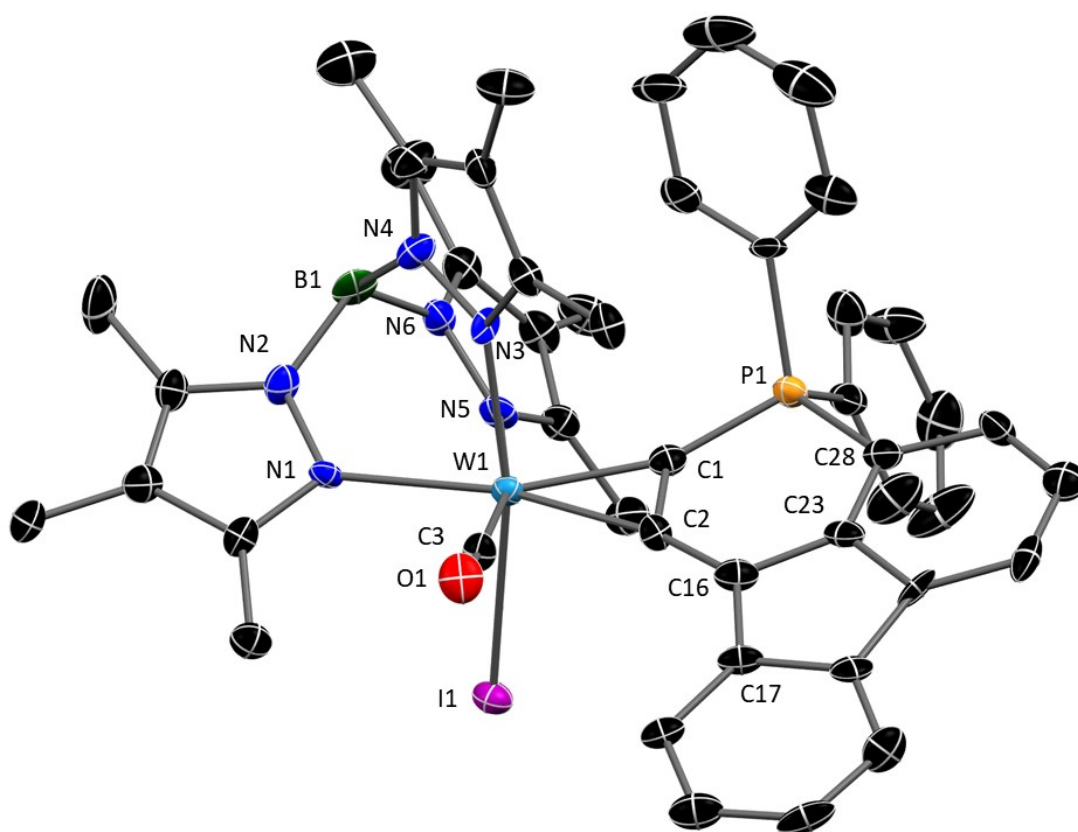
## 5.6. GEZEIGT MOLEKÜLSTRUKTUREN MIT BINDUNGSLÄNGEN



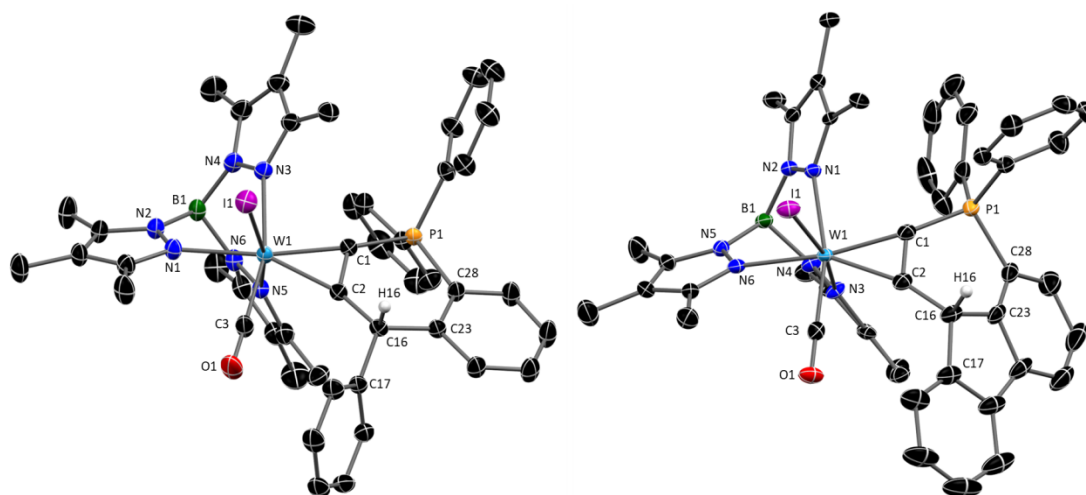
**Abbildung A5** Molekülstruktur im Kristall von **5b** (li.) und **5bO** (re.) Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel(°): **5b**: W1-C1 2.063(4), W1-C2 2.067(4) P1-C1 1.795(4), C1-C2 1.316(5), C2-C16 1.529(5), O2-C16 1.452(5), C2-C1-P1 141.3(3), C1-C2-C16 142.2(4). **5bO**: W1-C1 2.049(5), W1-C2 2.057(6), P1-O2 1.495(4), P1-C1 1.794(5), C3A-O1A 1.144(8), C2-C34 1.542(8), C1-C2 1.326(8), C1-C2-C34 132.6(5), C2-C1-P1 130.4(5).



**Abbildung A6** Molekülstruktur im Kristall der beiden Modifikationen von **9**. Die  $\alpha$ -Modifikation **9**-grün ist links und rechts die  $\beta$ -Modifikation **9**-blau dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel(°): **9**-grün: W1-C1 2.039(3), W1-C2 2.055(3), W1-C21 1.953(3), P1-C1 1.792(3), C1-C2 1.328(4), C2-C15 1.471(4), C15-C20A 1.272(7), C15-C16A 1.565(7), C2-C1-P1 133.4(2), C1-C2-C15 140.0(3). **9**-blau: W1-C1 2.035(4), W1-C2 2.047(4), W1-C3 1.952(4), P1-C1 1.795(4), C1-C2 1.322(6), C2-C16 1.468(5), C16-C21A 1.336(17), C16-C17A 1.510(15), C2-C1-P1 129.7(3), C1-C2-C16 136.5(4).



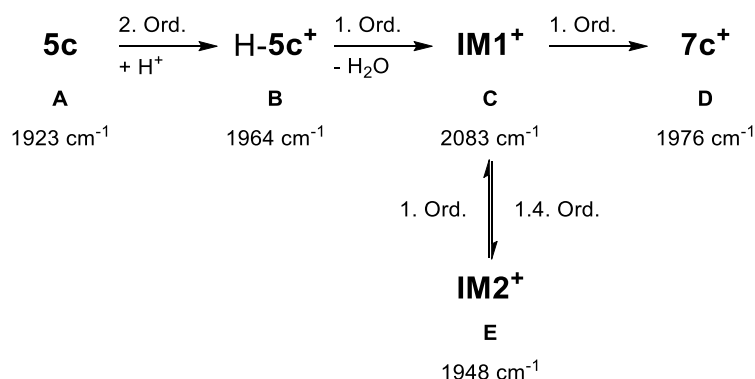
**Abbildung A7** Molekülstruktur von **10** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): W1-C1 1.993(10), W1-C2 2.102(9), W1-C3 1.960(8), C1-P1 1.743(10), P1-C28 1.772(10), C28-C23 1.395(15), C23-C16 1.426(15), C16-C2 1.401(13), C2-C1 1.383(13), C2-C16-C17 135.4(10), C2-C16-C23 116.3(9), C23-C16-C17 108.1(9).



**Abbildung A8** Molekülstruktur im Kristall von **7b**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (li.) und **7c**-OTf (re.). Die Anionen B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> bzw. OTf sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) **7b**-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: W1-C1 2.0240(17), W1-C2 2.0615(17), W1-C3 1.984(2), P1-C1 1.7440(18), P1-C28 1.7864(18), C23-C28 1.405(2), C16-C23 1.537(2), C2-C16 1.502(2), C1-C2 1.332(2), C2-C16-C17 117.21(14), C2-C16-C23 112.34(14), C17-C16-C23 114.06(14). **7c**-OTf (re.): W1-C1 2.009(4), W1-C2 2.050(4), W1-C3 1.980(4), P1-C1 1.753(4), P1-C28 1.808(4), C23-C28 1.386(7), C16-C23 1.517(7), C2-C16 1.501(6), C1-C2 1.341(6), C2-C16-C17 124.8(4), C2-C16-C23 107.0(3), C23-C16-C17 103.4(4).

## 5.7. BESTIMMUNG DER REAKTIONSORDNUNG DER REAKTION VON IM1<sup>+</sup> ZU IM2<sup>+</sup>

Im Folgenden wird der Frage nachgegangen inwieweit sich die Fehler bei der Modellierung des Modells in **Abbildung A9** reduzieren, wenn Hin- und Rückreaktion von IM1<sup>+</sup> zu IM2<sup>+</sup> unterschiedliche Reaktionsordnungen aufweisen.



**Abbildung A9** Aus der Modellierung erhaltener Reaktionsabfolge Für die Reaktion von **5c** zu **7c**<sup>+</sup>.

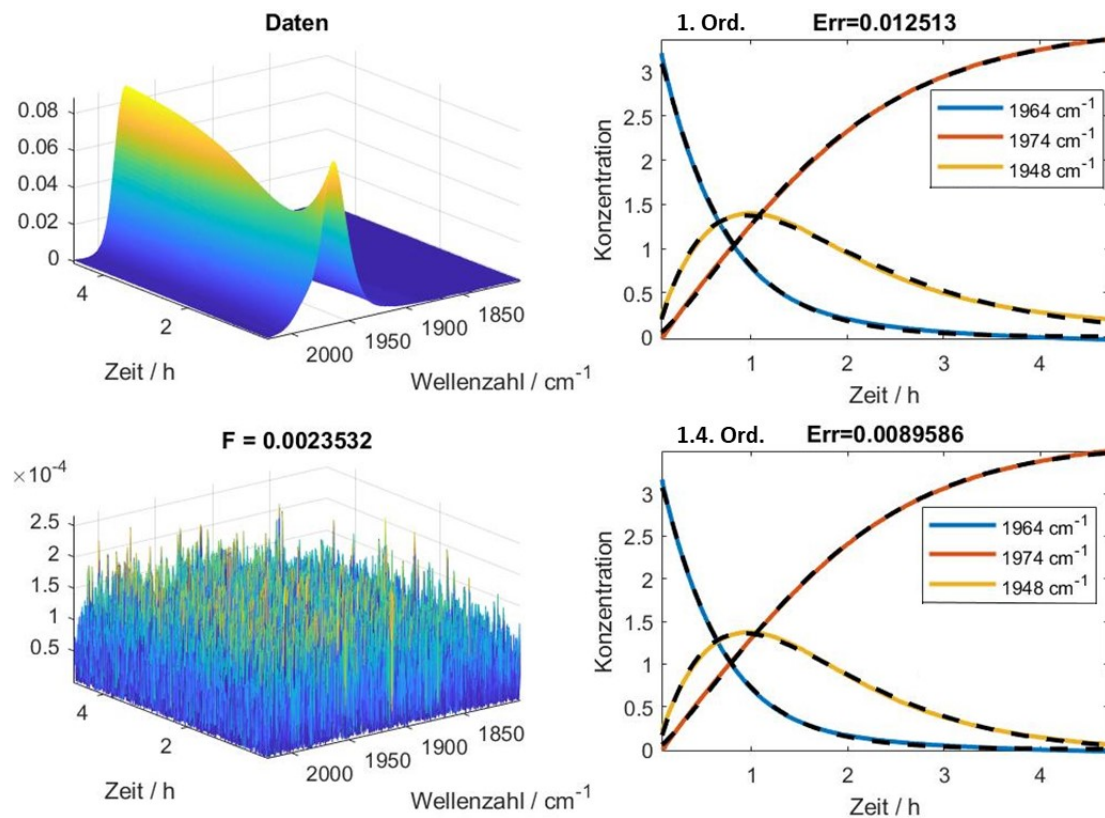
Dazu wurde der Datensatz in die Bereiche von 1800 cm<sup>-1</sup> – 2020 cm<sup>-1</sup> und von 2080 cm<sup>-1</sup> - 2112 cm<sup>-1</sup> separiert und eine simultane Reinkomponentenzerlegung beider Datensätze vorgenommen. Beide Teile wurden anschließend jeweils mit dem in



**Abbildung A9** gezeigten Mechanismus mit allen fünf Komponenten modelliert, auch wenn diese keinen Beitrag in dem betrachteten Spektralbereich haben. In **Abbildung A10** ist der Einfluss der unterschiedlichen Bindungsordnungen dargestellt. Die Residuenmatrix  $R$ , welche aus Gleichung (5) erhalten wird, veranschaulicht den sehr geringen Rekonstruktionsfehler  $F$  mit  $F = 0.23 \%$  und zeigt deutlich, dass sich die Messdaten sehr gut von beiden Modellen abbilden lassen.

$$R = D - CS^T \quad (5)$$

Deutlich wird der Unterschied beim Vergleich von  $Err$  für die kinetische Modellanpassung. Wird eine Reaktion 1. Ordnung für **IM1**<sup>+</sup> zu **IM2**<sup>+</sup> angenommen, so ergibt sich ein Wert von  $Err = 1.25 \%$  und bei einer Reaktion 1.4. Ordnung ein Wert von  $Err = 0.90 \%$ .

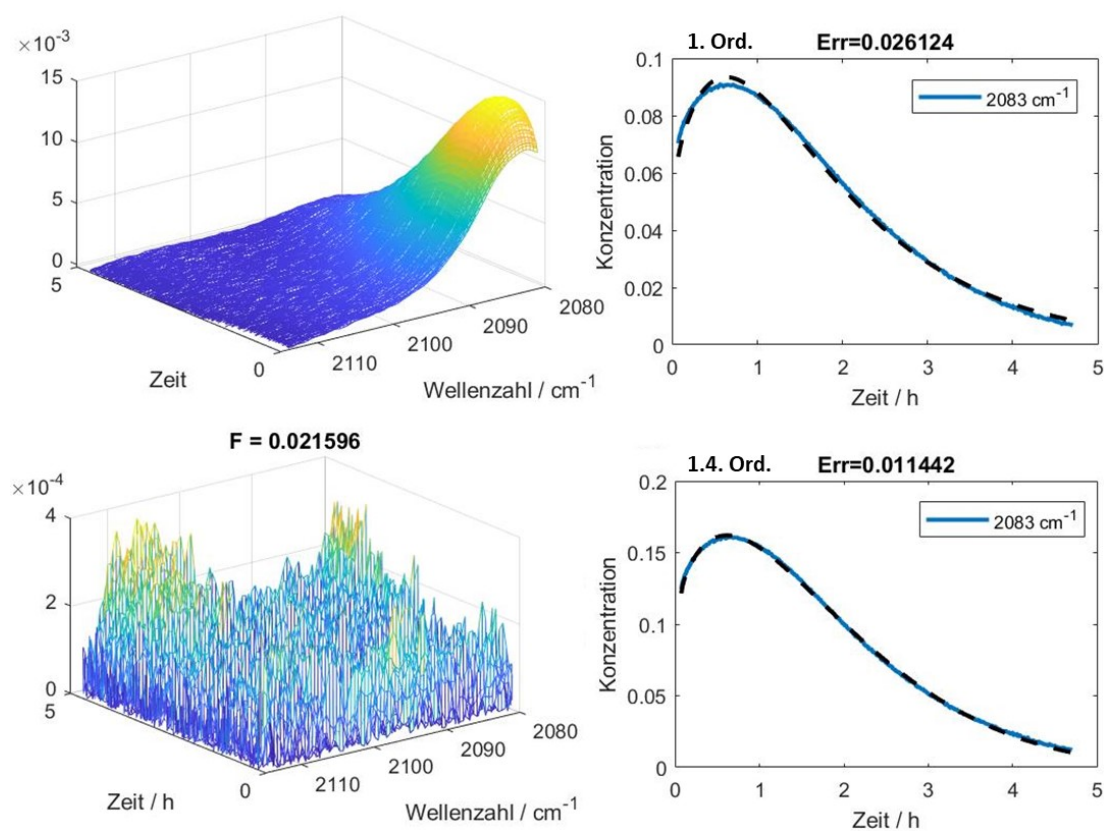


**Abbildung A10** Kinetisches *hard-modelling* der Daten im Bereich  $1800 \text{ cm}^{-1} - 2020 \text{ cm}^{-1}$  (oben li.) Residuenmatrix (unten li.), Anpassung der Messwerte an ein Modell (schwarz gestrichelt) mit Reaktion 1. Ordnung für **IM1**<sup>+</sup> zu **IM2**<sup>+</sup> (oben re.) und 1.4. Ordnung (unten re.)

Analog sind in **Abbildung A11** die Ergebnisse aus dem Bereich von  $2080 \text{ cm}^{-1} - 2112 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Hier zeigt die Residuenmatrix mit einem Fehler von  $F = 2.16 \%$ , dass einige Anteile der Messwerte nicht im Modell berücksichtigt wurden. Das liegt unter anderem auch am schlechten Signal-Rausch-Verhältnis. Deutlich zu erkennen ist die Abweichung der Messwerte (blau) zu dem Verlauf des Modells (schwarz gestrichelt) bei der Verwendung einer Reaktion 1. Ordnung für **IM1**<sup>+</sup> zu **IM2**<sup>+</sup> (oben re.) im kinetischen



Modell. Wird die Reaktionsordnung auf 1.4 angesetzt, so reduziert sich der Fehler signifikant von  $Err = 2.61\%$  auf  $Err = 1.14\%$ . Dieser Wert ist so signifikant niedriger, dass die gebrochene Reaktionsordnung nicht als Messartefakt ignoriert werden darf.



**Abbildung A11** Kinetisches *hard-modelling* der Daten im Bereich von  $2080\text{ cm}^{-1}$  –  $2112\text{ cm}^{-1}$  (oben li.) Residuenmatrix (unten li.), Anpassung der Messwerte (blau) an ein Modell (schwarz gestrichelt) mit Reaktion 1. Ordnung für **IM1+** zu **IM2+** (oben re.) und 1.4. Ordnung (unten re.)

**5.8. FORMELVERZEICHNIS**

BOUGUER-LAMBERT-BEER'SCHE Gesetz in Matrixform	$D = CS^T$	(1)
---	------------	-----

BOUGUER-LAMBERT-BEER'SCHE Gesetz	$E_{(\lambda)} = \varepsilon_{(\lambda)} \cdot c \cdot d$	(2)
-------------------------------------	---	-----

Rekonstruktionsfehler	$F = \frac{\ D - CS^T\ _F}{\ D\ _F}$	(3)
-----------------------	--------------------------------------	-----

Fehler der kinetischen Modelanpassung	$Err = \frac{\ C - C_{kin}\ _F}{\ C\ _F}$	(4)
--	---	-----

Residuenmatrix $R$	$R = D - CS^T$	(5)
--------------------	----------------	-----

**5.9. DATEN DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE**

Verbindung	<b>5a</b>	<b>5b</b>
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>49</sub> B I N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P W	C <sub>46</sub> H <sub>49</sub> B I N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P W
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	986.37	1070.44
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	P 21/c	P 21/n
Farbe	grün	grün
<i>a</i> / Å	10.2536(4)	13.1608(5)
<i>b</i> / Å	17.1296(6)	21.0700(8)
<i>c</i> / Å	22.4554(8)	15.4408(6)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	95.807(2)	96.349(2)
$\gamma$ / °	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3923.8(2)	4255.4(3)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)
$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	1.670	1.671
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.813	3.524
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073
Gemessene Reflexe	122203	136838
Unterscheidbare Reflexe	14207	12426
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	11122	9085
$R_{\text{int}}$	0.0862	0.1393
$R_1 [F(I > 2\sigma(I))]$	0.0433	0.0449
$wR_2$ (Alle Daten)	0.0759	0.0673
GooF	1.074	1.040
Parameter	473	533

Verbindung	5c	5d
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>47</sub> BIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PW, C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>45</sub> BIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PW
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	1153.35	994.35
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	P 21/n	P 21/n
Farbe	Grün	grün
<i>a</i> / Å	12.2877(11)	12.3219(5)
<i>b</i> / Å	22.488(2)	23.6634(9)
<i>c</i> / Å	16.4961(15)	13.3881(5)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	95.703(4)	90.312(2)
$\gamma$ / °	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4535.8(7)	3903.6(3)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)
$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	1.689	1.692
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.427	3.834
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073
Gemessene Reflexe	85175	131909
Unterscheidbare Reflexe	16405	13546
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	12434	12096
$R_{\text{int}}$		0.0775
$R_1 [F(I > 2\sigma(I))]$	0.0348	0.0610
$wR_2$ (Alle Daten)	0.0656	0.1264
GooF	1.030	1.290
Parameter	595	533

Verbindung	5e	6
Summenformel	0.89(C <sub>35</sub> H <sub>43</sub> B I N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P W), 0.11(C <sub>35</sub> H <sub>43</sub> B I N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P W)	C <sub>47</sub> H <sub>47</sub> B N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> P W, 1.895(C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	934.04	1128.30
Kristallsystem	triclinic	triclinic
Raumgruppe	P -1	P -1
Farbe	grün	blau-grün
$a / \text{\AA}$	11.8644(5)	11.744(3)
$b / \text{\AA}$	17.2429(8)	14.411(3)
$c / \text{\AA}$	18.4779(9)	15.520(4)
$\alpha / ^\circ$	81.748(2)	92.018(5)
$\beta / ^\circ$	79.643(2)	100.353(6)
$\gamma / ^\circ$	82.067(2)	108.841(5)
$V / \text{\AA}^3$	3655.5(3)	2433.2(9)
$Z$	4	2
T / K	123(2)	123(2)
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.697	1.540
$\mu / \text{mm}^{-1}$	4.088	2.661
$\lambda_{\text{MoK}\alpha} / \text{\AA}$	0.71073	0.71073
Gemessene Reflexe	26417	14872
Unterscheidbare Reflexe	21262	14872
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	0.0494	11405
$R_{\text{int}}$	0.0345	0.0415
$R_1 [F[I > 2\sigma(I)]]$	0.0618	0.0378
$wR_2$ (Alle Daten)	1.121	0.0812
GooF	925	0.978
Parameter	26417	610

Verbindung	<b>7a</b> -OTf / <b>8</b> -OTf	<b>7b</b> -OTf
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> B I N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P W, C <sub>39</sub> H <sub>50</sub> B I N <sub>6</sub> O P W, 2(C F <sub>3</sub> S O <sub>3</sub> ), C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> B I N <sub>6</sub> O P W +, C F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S -, 2(c H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	2339.80	1370.34
Kristallsystem	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	P 21/c	P -1
Farbe	gelb	gelb
<i>a</i> / Å	24.9768(9)	13.5287(12)
<i>b</i> / Å	18.6220(7)	15.6907(12)
<i>c</i> / Å	20.8539(7)	15.7435(15)
$\alpha$ / °	90	96.623(3)
$\beta$ / °	109.1020(10)	113.751(3)
$\gamma$ / °	90	113.833(2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	9165.4(6)	2639.2(4)
<i>Z</i>	4	2
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)
$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	1.696	1.724
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.393	3.106
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073
Gemessene Reflexe	419630	81351
Unterscheidbare Reflexe	33155	11037
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	25783	9145
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0726	0.0833
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> [ $I > 2\sigma(I)$ ]]	0.0351	0.0340
<i>wR</i> <sub>2</sub> (Alle Daten)	0.0726	0.0680
GooF	1.061	1.053
Parameter	1142	777

Verbindung	7c-OTf	9-grün
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> BIN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub> +, C <sub>3</sub> F <sub>3</sub> S <sub>2</sub> · 2(c <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>39</sub> H <sub>47</sub> BIN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> W
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	1370.34	968.35
Kristallsystem	triclinic	triclinic
Raumgruppe	P -1	P -1
Farbe	gelb	grün
<i>a</i> / Å	13.5287(12)	10.2362(9)
<i>b</i> / Å	15.6907(12)	11.3645(9)
<i>c</i> / Å	15.7435(15)	16.8109(15)
$\alpha$ / °	96.623(3)	88.672(3)
$\beta$ / °	113.751(3)	87.377(3)
$\gamma$ / °	113.833(2)	83.818(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2639.2(4)	1941.9(3)
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)
$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	1.724	1.656
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.106	3.849
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073
Gemessene Reflexe	81351	106885
Unterscheidbare Reflexe	11037	13471
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	9145	12267
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0833	0.0376
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> [ $I > 2\sigma(I)$ ]]	0.0340	0.0275
<i>wR</i> <sub>2</sub> (Alle Daten)	0.0680	0.0687
GooF	1.053	1.109
Parameter	777	144

Verbindung	9-blau	10
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>47</sub> B I N <sub>6</sub> O P W	C <sub>46</sub> H <sub>45</sub> B I N <sub>6</sub> O P W
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	968.35	1050.41
Kristallsystem	monoclinic	orthorhombic
Raumgruppe	P 21/c	P 21 21 21
Farbe	blau	grün
$a / \text{\AA}$	10.3946(2)	11.2493(9)
$b / \text{\AA}$	17.0819(5)	19.2031(15)
$c / \text{\AA}$	22.0539(6)	19.9323(14)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	96.4260(10)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{\AA}^3$	3891.28(17)	4305.8(6)
$Z$	4	4
$T / \text{K}$	123(2)	123(2)
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.653	1.620
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3.842	3.479
$\lambda_{\text{MoK}\alpha} / \text{\AA}$	0.71073	0.71073
Gemessene Reflexe	123568	6844
Unterscheidbare Reflexe	12254	6844
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	9076	5536
$R_{\text{int}}$	0.1076	0.0564
$R_1 [F(I > 2\sigma(I))]$	0.0398	0.0505
$wR_2$ (Alle Daten)	0.0703	0.1156
GooF	1.081	1.027
Parameter	506	525



Verbindung	13-grün	13-blau
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>41</sub> B I N <sub>6</sub> O P W	C <sub>34</sub> H <sub>41</sub> B I N <sub>6</sub> O P W, 0.3(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), 0.5(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	902.26	964.06
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	P 21/c	C 2/c
Farbe	grün	blau
<i>a</i> / Å	18.453(2)	44.299(16)
<i>b</i> / Å	10.0734(12)	10.596(4)
<i>c</i> / Å	19.426(2)	16.986(6)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	94.795(2)	102.482(12)
$\gamma$ / °	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3598.4(7)	7785(5)
<i>Z</i>	4	8
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)
$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	1.665	1.645
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4.148	3.881
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073
Gemessene Reflexe	82864	83830
Unterscheidbare Reflexe	13008	14069
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	11843	10616
$R_{\text{int}}$	0.0296	0.0709
$R_1 [F(I > 2\sigma(I))]$	0.0424	0.0527
$wR_2$ (Alle Daten)	0.0954	0.1465
GooF	1.158	1.101
Parameter	416	466

Verbindung	<b>14</b>	<b>15</b>
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>80</sub> B <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub> , 2.75(C H Cl <sub>3</sub> )	C <sub>72</sub> H <sub>88</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> I <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	2130.76	2536.13
Kristallsystem	triclinic	monoclinic
Raumgruppe	P -1	P 21/c
Farbe	grün	grün
<i>a</i> / Å	15.3992(16)	11.3737(5)
<i>b</i> / Å	22.119(3)	18.4677(8)
<i>c</i> / Å	25.457(3)	20.2008(8)
$\alpha$ / °	78.519(4)	90
$\beta$ / °	77.769(3)	95.8140(10)
$\gamma$ / °	76.115(3)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	8125.7(16)	4221.3(3)
<i>Z</i>	4	2
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)
$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	1.742	1.995
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.951	7.254
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073
Gemessene Reflexe	386566	140868
Unterscheidbare Reflexe	58738	17189
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	47962	15555
$R_{\text{int}}$	0.0579	0.0310
$R_1 [F(I > 2\sigma(I))]$	0.0911	0.0542
$wR_2$ (Alle Daten)	0.2319	0.0542
GooF	1.070	1.084
Parameter	1744	478

Verbindung	<b>16</b>
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>80</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>2</sub> , 2.89(C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Masse der Formel / g·mol <sup>-1</sup>	2440.62
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P -1
Farbe	grün
$a / \text{\AA}$	10.9589(9)
$b / \text{\AA}$	11.3595(9)
$c / \text{\AA}$	32.950(3)
$\alpha / ^\circ$	97.652(3)
$\beta / ^\circ$	93.120(3)
$\gamma / ^\circ$	92.069(3)
$V / \text{\AA}^3$	4055.5(6)
$Z$	2
T / K	123(2)
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.999
$\mu / \text{mm}^{-1}$	7.475
$\lambda_{\text{MoK}\alpha} / \text{\AA}$	0.71073
Gemessene Reflexe	205863
Unterscheidbare Reflexe	28133
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	20310
$R_{\text{int}}$	0.0990
$R_1 [F(I > 2\sigma(I))]$	0.0458
$wR_2$ (Alle Daten)	0.1004
GooF	1.033
Parameter	981

## 6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) J. N. Brönsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, 42, 718–728; b) T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, 42, 43–47.
- [2] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, **1923**.
- [3] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 325–329.
- [4] W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 351–371; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 355–375.
- [5] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4968–4971; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5056–5059.
- [6] A. S. Balueva, O. A. Erastov, *Russ. Chem. Bull.* **1987**, 36, 1113.
- [7] a) B. A. Arbuzov, G. N. Nikonov, A. S. Balueva, R. M. Kamalov, G. S. Stepanov, M. A. Pudovik, I. A. Litvinov, A. T. H. Lenstra, H. J. Geise, *Russ. Chem. Bull.* **1992**, 41, 1266–1271; b) A. S. Balueva, E. R. Mustakimov, G. N. Nikonov, A. P. Pisarevskii, Y. T. Struchkov, I. A. Litvinov, R. R. Musin, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 1965–1969.
- [8] I. A. Litvinov, V. A. Naumov, *J. Struct. Chem.* **1993**, 34, 487–490.
- [9] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124–1126.
- [10] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- [11] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880–1881.
- [12] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50–81; b) G. Erker, D. W. Stephan (Hrsg.) *Topics in current chemistry*, Vol. 332, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin [u.a.], **2013**; c) G. Erker, D. W. Stephan (Hrsg.) *Topics in current chemistry*, Vol. 334, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin [u.a.], **2013**; d) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6400–6441; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6498–6541; e) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8050–8053; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8196–8199; f) L. Tebben, C. Mück-Lichtenfeld, G. Fernández, S. Grimme, A. Studer, C. Mück-Lichtenfeld, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5864–5873.
- [13] a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018–10032; b) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 306–316.
- [14] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8826–8829.
- [15] G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 478–480.
- [16] a) I. A. Litvinov, V. A. Naumov, *J. Struct. Chem.* **1993**, 34, 416–419; b) A. S. Balueva, G. N. Nikonov, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 341–343.
- [17] O. Ekkert, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, B. Wibbeling, J. L. Petersen, G. Erker, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2455–2462.

- [18] a) O. Ekkert, G. G. Miera, T. Wiegand, H. Eckert, B. Schirmer, J. L. Petersen, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Kehr et al., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2657–2664; b) C. Rosorius, J. Möricke, B. Wibbeling, A. C. McQuilken, T. H. Warren, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1103–1113; c) O. Ekkert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4610–4616; d) Olga Ekkert, Ottmar Tuschewitzki, C. G. Daniliuc, Gerald Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6992–6994; e) Olga Ekkert, Gerald Kehr, Roland Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10482–10484; f) P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 1534–1541.
- [19] a) X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12431–12443; b) Z. Jian, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2017**, *36*, 424–434; c) A. T. Normand, Q. Bonnin, S. Brandès, P. Richard, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers, C. Balan, P. Le Gendre, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2803–2815.
- [20] a) K. Chernichenko, A. Madarász, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 718–723; b) K. Sorochkina, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Z. Naturforsch.* **2017**, *72*, 903–908.
- [21] a) S. Bontemps, G. Bouhadir, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5149–5151; b) L. Könczöl, E. Makkos, D. Bourissou, D. Szieberth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9521–9524; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9659–9662.
- [22] a) T. Özgün, G.-Q. Chen, C. G. Daniliuc, A. C. McQuilken, T. H. Warren, R. Knitsch, H. Eckert, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2016**, *35*, 3667–3680; b) G.-Q. Chen, G. Kehr, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5526–5530; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5616–5620.
- [23] a) A. M. Chapman, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9067–9072; b) A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18463–18478.
- [24] a) M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2610–2612; b) X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13629–13632; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13874–13877; c) R. M. Bullock, G. M. Chambers, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2017**, *375*, 1–26.
- [25] M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744.
- [26] A. Schäfer, M. Reissmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845–12848.
- [27] M. Reissmann, A. Schäfer, R. Panisch, M. Schmidtman, M. Bolte, T. Müller, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2393–2402.
- [28] L. Cabrera, G. C. Welch, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3066–3071.
- [29] J. Zhou, L. L. Cao, L. L. Liu, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9334–9338.
- [30] M. P. Boone, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3333–3341.
- [31] X. Zhao, E. Otten, D. Song, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2040–2044.

- [32] M. A. Bennett, J. Castro, A. J. Edwards, M. R. Kopp, E. Wenger, A. C. Willis, *Organometallics* **2001**, *20*, 980–989.
- [33] L. C. Brown, J. M. Hogg, M. Gilmore, L. Moura, S. Imberti, S. Gärtner, H. Q. N. Gunaratne, R. J. O'Donnell, N. Artioli, J. D. Holbrey et al., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8689–8692.
- [34] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469–2472.
- [35] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444–1447.
- [36] a) T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425–4437; b) A. Hamza, A. Stirling, T. András Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2416–2425.
- [37] T. Müller, A. Merk, H. Großekappenberg, M.-P. Luecke, C. Lorent, M. Driess, M. Oestreich, H. F. T. Klare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15267–15271; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15487–15492.
- [38] a) L. Liu, B. Lukose, B. Ensing, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2046–2051; b) L. Liu, B. Lukose, P. Jaque, B. Ensing, *Green Energy Environ.* **2019**, *4*, 20–28.
- [39] A. Y. Houghton, T. Autrey, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 8785–8790.
- [40] W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262.
- [41] L. Liu, L. L. Cao, Y. Shao, G. Ménard, D. W. Stephan, *Chem* **2017**, *3*, 259–267.
- [42] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988–3989.
- [43] a) U. Fürholz, S. Joss, H.-B. Bürgi, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 943–948; b) S. Joss, K. M. Hasselbach, H.-B. Bürgi, R. Wordel, F. E. Wagner, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1815–1819; c) U. Fürholz, H.-B. Bürgi, F. E. Wagner, A. Stebler, J. H. Ammeter, E. Krausz, R. J. H. Clark, M. J. Stead, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 121–123.
- [44] P. A. Lindahl, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 516–524.
- [45] D. J. Evans, C. J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 268–275.
- [46] W. Kaim, G. K. Lahiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778–1796; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1808–1828.
- [47] Thorsten Glaser, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 116–130.
- [48] D. Davidson, L. A. Welo, *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 1191–1196.
- [49] H. Okawa, M. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1191–1203.
- [50] a) J. M. Herrera, A. Bachschmidt, F. Villain, A. Bleuzen, V. Marvaud, W. Wernsdorfer, M. Verdaguer, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2008**, *366*, 127–138; b) M. Ohba, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313–328.
- [51] a) L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 325–334; b) M. Shatruk, C. Avendano, K. R. Dunbar in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, p. 155–334.
- [52] a) P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9740; b) P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327*, 794–795.

- [53] a) S. Tamke, J. Paradies, *Nachr. Chem.* **2013**, *61*, 536–539; b) M. Shibasaki, Y. Yamamoto, *Multimetallic catalysts in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [54] a) W. W. Seidel, M. D. I. Arias, Markus Schaffrath, Klaus Bergander, *Dalton Trans.* **2004**, 2053–2054; b) W. W. Seidel, B. L. Sánchez, M. J. Meel, A. Hepp, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 936–943; c) W. W. Seidel, M. J. Meel, S. R. Hughes, F. Hupka, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12617–12620; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12825–12828; d) W. W. Seidel, M. J. Meel, T. Lügger, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 669 – 674; e) W. W. Seidel, M. Schaffrath, M. J. Meel, T. Hamilton, S. C. Ariza, T. Pape, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 791 – 798; f) W. W. Seidel, M. J. Meel, D. Schallenberg, T. Pape, A. Villinger, D. Michalik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5523–5528; g) K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. J. Meel, A. Villinger, W. W. Seidel, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4258–4267; h) W. W. Seidel, M. J. Meel, F. Hupka, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 624–631; i) S. Kleinschmidt, D. Schallenberg, K. Helmdach, A. Hinz, A. Villinger, W. W. Seidel, *Organometallics* **2015**, *34*, 1091–1097; j) K. Helmdach, A. Villinger, W. W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2300–2305.
- [55] W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791–4800.
- [56] W. W. Seidel, W. Dachtler, J. Semmler, M. Tänzler, M. Folk, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14702–14711.
- [57] W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629.
- [58] W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7798–7800; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7976–7979.
- [59] W. W. Seidel, Markus Schaffrath, Tania Pape, *Chem. Commun.* **2006**, 3999–4000.
- [60] D. Vijay, G. N. Sastry, *Theochem.* **2005**, *732*, 71–78.
- [61] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [62] J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, W. W. Seidel, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9270–9279.
- [63] J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, A. Hinz, D. Hollmann, W. W. Seidel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11191–11195.
- [64] K. Helmdach, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2017**.
- [65] Kai Helmdach, S. Ludwig, W. Dachtler, A. Villinger, W. W. Seidel, *unpublished results*.
- [66] K. Helmdach, S. Dörk, A. Villinger, W. W. Seidel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11140–11144.
- [67] K. Helmdach, A. Villinger, W. W. Seidel, *Organometallics* **2017**, *36*, 4844–4853.
- [68] A. J. Carty, H. N. Paik, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 300–305.

- [69] S. Jacobson, A. J. Carty, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4330–4332.
- [70] H. N. Paik, A. J. Carty, K. Dymock, G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 70, C17–C20.
- [71] H. A. Patel, A. J. Carty, N. K. Hota, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 247–263.
- [72] N. K. Hota, H. A. Patel, A. J. Carty, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 32, C55–C57.
- [73] J. R. Berenguer, E. Lalinde, M. T. Moreno, P. Montaña, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3645–3654.
- [74] A. García, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3553–3560.
- [75] J. R. Berenguer, M. Bernechea, J. Forniés, A. García, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8185–8198.
- [76] J. Forniés, A. García, B. Gil, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Dalton Trans.* **2004**, 3854–3863.
- [77] J. Forniés, A. García, J. Gómez, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Organometallics* **2002**, 21, 3733–3743.
- [78] I. Ara, L. R. Falvello, S. Fernández, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, *Organometallics* **1997**, 16, 5923–5937.
- [79] H. Lang, M. Leise, A. Schmitzer, *50th anniversary special issue* **1995**, 489, 77–81.
- [80] H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *50th anniversary special issue* **1991**, 410, 379–388.
- [81] H. Lang, L. Zsolnai, *50th anniversary special issue* **1989**, 369, 131–135.
- [82] E. Delgado, E. Hernández, M. Menacho, R. Muñoz, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 139–142.
- [83] D. Seyferth, G. G. Womack, L. C. Song, *Organometallics* **1983**, 2, 776–779.
- [84] V. G. Albano, L. Busetto, F. Marchetti, M. Monari, S. Zacchini, V. Zanotti, *Organometallics* **2007**, 26, 3448–3455.
- [85] a) A. Meyer, D. J. McCabe, M. D. Curtis, *Organometallics* **1987**, 6, 1491–1498; b) W. A. Herrmann, C. Bauer, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 147–168; c) S.A.R. Knox, B. R. Lloyd, D.A.V. Morton, A. G. Orpen, M. L. Turner, G. Hogarth, *Polyhedron* **1995**, 14, 2723–2743.
- [86] H. Sugiyama, Y. Hayashi, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6773–6779.
- [87] J. Forniés, A. García, J. Gómez, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Organometallics* **2002**, 21, 3733–3743.
- [88] W. Weigand, C. Robl, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1807–1809.
- [89] G. Filipczyk, A. Hildebrandt, T. Rüffer, M. Korb, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 828, 142–151.
- [90] B.-Y. Shiu, P.-C. Huang, Y.-L. Huang, F.-E. Hong, *Tetrahedron* **2008**, 64, 6221–6229.
- [91] Y.-H. Gan, J.-C. Lee, F.-E. Hong, *Polyhedron* **2006**, 25, 3555–3561.
- [92] P.-C. Huang, F.-E. Hong, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 113–121.



- [93] M. Haehnel, S. Hansen, K. Schubert, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17556–17565.
- [94] K. Helmdach, S. Ludwig, A. Villinger, D. Hollmann, J. Kösters, W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5894–5897.
- [95] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288–6294.
- [96] C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3825–3830.
- [97] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [98] M. B. Wells, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 1857–1864.
- [99] D. S. Frohnapfel, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3759–3769.
- [100] M. A. Collins, S. G. Feng, P. A. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3771–3775.
- [101] a) W. Chodkiewicz, P. Cadot, A. Willemart, *Compt. Rend.* **1960**, *250*, 886–888; b) W. Voskuil, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1962**, *81*, 993–1008.
- [102] M. Bigorgne, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 107–115.
- [103] P. Jutzi, C. Müller, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442–1444.
- [104] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [105] L. R. Pignotti, R. L. Luck, N. Deligonul, J. D. Protasiewicz, K. E. Johnson, L. P. Nguyen, E. Urnezis, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *424*, 274–285.
- [106] a) J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350–365; b) M. M. E. Essawi, *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 117–122.
- [107] K. Dimroth, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 58–64.
- [108] K. Dimroth, H. Kaletsch, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 898–900.
- [109] K. Dimroth, S. Berger, H. Kaletsch, *Phosphorus and Sulfur* **1981**, *10*, 305–315.
- [110] Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1578–1600.
- [111] L. Nyulászi, T. Veszprémi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6456–6462.
- [112] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4410–4418.
- [113] a) G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907–908; b) G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 458–459; *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 475.
- [114] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293–3295.
- [115] P. Le Floch in *Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry. The rise of a new domain* (Hrsg.: F. Mathey), Elsevier Science Ltd, Amsterdam, New York, **2001**, p. 485–533.
- [116] K. Dimroth, M. Lückoff, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3313–3317.
- [117] a) C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 187–202; b) P. Le Floch, F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 771–791.
- [118] a) C. Müller in *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**, p. 287–307; b) C. Müller, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 5505–5523.

- [119] T. Dave, S. Berger, E. Bilger, H. Kaletsch, J. Pebler, J. Knecht, K. Dimroth, *Organometallics* **1985**, *4*, 1565–1572.
- [120] K. Dimroth, H. Kaletsch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 271–285.
- [121] K. Dimroth, S. Berger, H. Kaletsch, *Phosphorus and Sulfur*. **1981**, *10*, 295–303.
- [122] K. Dimroth, M. Lückoff, H. Kaletsch, *Phosphorus and Sulfur*. **1981**, *10*, 285–294.
- [123] P. Kieselack, C. Helland, K. Dimroth, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3656–3670.
- [124] M. Doux, N. Mézailles, M. Melaimi, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2002**, 1566–1567.
- [125] M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3878–3894.
- [126] M. Doux, C. Bouet, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2002**, *21*, 2785–2788.
- [127] a) M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, P. D. Vaz, M. J. Calhorda, T. Mahabiersing, F. Hartl, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9213–9224; b) M. Dochnahl, M. Doux, E. Faillard, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 125–134; c) M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, Y. Jean, *Organometallics* **2005**, *24*, 1608–1613; d) M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4624–4626; e) M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Dalton Trans.* **2004**, 2593–2600.
- [128] T. Arliguie, M. Doux, N. Mézailles, P. Thuéry, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9907–9913.
- [129] T. Arliguie, M. Blug, P. Le Floch, N. Mézailles, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2008**, *27*, 4158–4165.
- [130] M. Terada, Y. Nishii, M. Miura, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2918–2921.
- [131] P. Le Floch, A. Kolb, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *88*, 2065–2066.
- [132] P. Rosa, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9417–9423.
- [133] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047–1058.
- [134] N. Avarvari, P. Rosa, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 151–155.
- [135] M. Sawall, K. Neymeyr, *J. Chemom.* **2014**, *28*, 633–644.
- [136] a) E. R. Malinowski, *Factor analysis in chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **2002**; b) M. Maeder, Y.-M. Neuhold, *Practical data analysis in chemistry*, Elsevier, Oxford, **2007**.
- [137] M. Sawall, C. Kubis, E. Barsch, D. Selent, A. Börner, K. Neymeyr, *J. Iran. Chem. Soc.* **2016**, *13*, 191–205.
- [138] C. J. Adams, I. M. Bartlett, S. Carlton, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. G. Orpen, E. Patron, C. D. Ray, P. H. Rieger, *Dalton Trans.* **2007**, 62–72.
- [139] H. Schröder, M. Sawall, C. Kubis, D. Selent, D. Hess, R. Franke, A. Börner, K. Neymeyr, *Anal. Chim. Acta* **2016**, *927*, 21–34.
- [140] H. Schröder, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2019**.
- [141] S. Ludwig, *Masterarbeit*, Universität Rostock, Rostock, **2016**.
- [142] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009–2022.
- [143] M. Gomberg, *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 3150–3163.

- [144] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1902**, 24, 597–628.
- [145] S. Oßwald, L. A. Casper, P. Anders, E. Schiebel, S. Demeshko, R. F. Winter, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 12524–12538.
- [146] W. R. Rodwell, W. J. Bouma, L. Radom, *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, 18, 107–116.
- [147] S. G. Feng, A. S. Gamble, C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, 10, 3504–3512.
- [148] I. M. Bartlett, S. Carlton, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. Guy Orpen, C. D. Ray, P. H. Rieger, *Chem. Commun.* **1999**, 2403–2404.
- [149] F. de Vleeschouwer, V. van Speybroeck, M. Waroquier, P. Geerlings, F. de Proft, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2721–2724.
- [150] a) R. Hoffmann, R. B. Woodward, *The conservation of orbital symmetry*, Verlag Chemie Weinheim, Weinheim, **1970**; b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2511–2513; c) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 395–397.
- [151] R. Palkó, O. Egyed, Z. Riedl, T. A. Rokob, G. Hajós, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9362–9369.
- [152] B. A. Hess, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5897–5900.
- [153] W. Dachtler, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2013**.
- [154] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 385–415; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413–447.
- [155] A. Laguna, *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications. Gold-metal interactions and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [156] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, 33, 3–10.
- [157] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 417–419; *Angewandte Chemie*, **1988**, 100, 439–441.
- [158] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1544–1546; *Angewandte Chemie*, **1988**, 100, 1602–1604.
- [159] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 604–605; *Angewandte Chemie*, **1991**, 103, 622–623.
- [160] a) P. Pyykkö, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 2326–2337; b) J. Muñiz, C. Wang, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 368–377.
- [161] a) H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2010**, 29, 2–23; b) H. Schmidbaur, A. Schier in *Comprehensive organic functional group transformations II* (Hrsg.: A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor), Elsevier, Amsterdam, Boston, **2008**, p. 251–307; c) A. Schier, H. Schmidbaur in *Category 1, Organometallics. Compounds of Groups 12 and 11 (Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au)* (Hrsg.: O’Neil), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**, p. 691–761.
- [162] S. Patai, Z. Rappoport, *The chemistry of organic derivatives of gold and silver*, Wiley, New York, **1999**.
- [163] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.

- [164] P. M. van Calcar, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5231–5238.
- [165] Hubert Schmidbaur, Annette Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370–412.
- [166] H. Schmidbaur, P. Bissinger, J. Lachmann, O. Steigelmann, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47*, 1711–1716.
- [167] W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 934–943.
- [168] H. R. C. Jaw, M. M. Savas, R. d. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1028–1037.
- [169] M. Contel, D. Nobel, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 3288–3295.
- [170] J. Dekker, J. W. Muenninghoff, J. Boersma, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1236–1239.
- [171] M. Ferrer, O. Rossell, M. Seco, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1995**, *14*, 57–62.
- [172] M. Krejčík, M. Daněk, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179–187.
- [173] A. A. Mohamed, H. E. Abdou, J. P. Fackler Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1253–1259.
- [174] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, *21. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [175] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [176] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [177] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [178] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2.*, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [179] T. Spałek, P. Pietrzyk, Z. Sojka, *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, *45*, 18–29.
- [180] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.

- [181] a) F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78; b) *ORCA – An ab initio, DFT, and semi-empirical SCF-MO package*, version 4.1.1, Max Planck Institute für Kohlenforschung, Muelheim/Ruhr, Germany.
- [182] a) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170; b) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982–9985.
- [183] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51–57.
- [184] a) D. Andrae, U. Huermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preu, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141; b) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431–1441; c) J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3408–3420.
- [185] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [186] a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104–154125.

## KONFERENZBEITRÄGE

- 03.09. – 04.09.2018      Vortrag beim 21. Norddeutsche Doktorandenkolloquium in Braunschweig  
*From Alkyne Complex to a Carbon Based FLP*
- 18.02. – 20.02.2018      Vortrag beim 16<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium in Berlin  
*In Pursuit of an Alkyne Complex Based FLP*
- 02.05. - 12.05.2017      Vortrag bei der 1<sup>st</sup> RoHan DAAD SDG Summer School 2017 zum Thema "Challenges in Vietnamese Society – Impact of catalysis"  
*Tungsten Alkyne Complexes as Scaffold for Novel Metallodiphos and Carbon-based FLPs*
- 05.07. – 07.07.2017      Posterbeitrag beim 13. Koordinationschemie-Treffen in Potsdam  
*Tungsten-Alkyne-Complexes towards Frustrated Lewis Pairs*
- 07.09. – 08.09.2015      Vortrag beim '18. Norddeutsche Doktorandenkolloquium' in Göttingen  
*Cycloadditionsreaktionen mit Eisen- und Cobaltkomplexen in niedrigen Oxidationsstufen*

## VERÖFFENTLICHUNGEN

Lange, H; Schröder, H.; Oberem, E.; Villinger, A.; Rabeah, J.; Ludwig, R.; Neymeyr, K.; Seidel, W.W., Facile Synthesis of a stable side-on Phosphinyne Complex by Redox Driven Intramolecular Cyclisation. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 11492–11502.  
DOI: 10.1002/chem.201905750

